Zur

Kenntnis der Aminoguanidine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Hermann Brandt

aus Gübs.

BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1907.

Erlangen 1907.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

139

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Dekan: Herr Prof. Dr. Lenk.
Referent: Herr Prof. Dr. Fischer.

Theoretischer Teil.

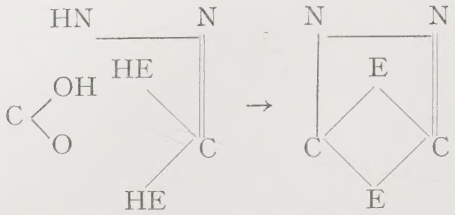
Im Laufe der letzten Jahre sind von M. Busch in Gemeinschaft mit einigen Schülern, den Herren W. Kamphausen[1]), S. Schneider[2]), A. Spitta[3]), E. Blume[4]), H. Fehn[5]) und Mehrtens[6]) eine Reihe von Untersuchungen zur Kenntnis gebracht worden, die zeigen, dass in gemischten Ketten der Anordnung

$$-HN-N=C\begin{matrix}EH\\EH\end{matrix}$$

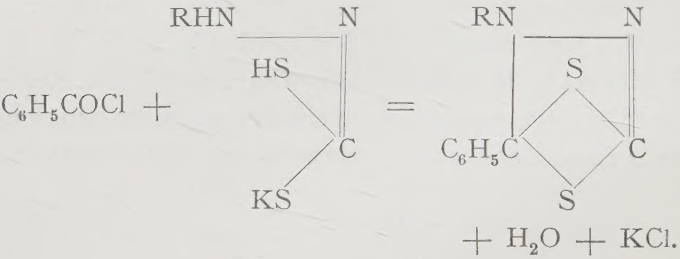
wo E durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff vertreten sein kann, die Wasserstoff tragenden Elemente meist ausserordentlich leicht durch ein Kohlenstoffatom verbunden werden können. Verbindungen der bezeichneten Art vereinigen sich nämlich mit Karbonsäuren oder deren Chloriden derart, dass unter Austritt von zwei Molekülen Wasser, bezw. je einem Mol. Wasser und Salzsäure heterobicyklische Systeme aufgebaut werden.

---

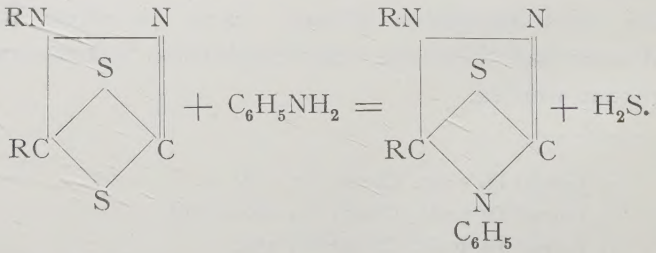
1) Journal für prakt. Chemie 67, 216.
2) Journal für prakt. Chemie 67, 216 u. 263.
3) Journal für prakt. Chemie 67, 239.
4) Journal für prakt. Chemie 67, 257.
5) Inaug.-Dissert. Erlangen 1904.
6) Berichte 38, 4049.



Dieser eigenartige Kondensationsprozess wurde zuerst beobachtet bei Aryldithiocarbazinsäuren, die sich in Form ihrer Alkalisalze z. B. mit Benzoylchlorid zu Endothiobiazolinen[1]) im Sinne folgender Gleichung vereinigen.



In diesen Endothiobiazolinen[2]) zeichnet sich ein Schwefelatom durch seine Leichtbeweglichkeit aus. Dies zeigt sich in seinem Verhalten gegenüber primären Aminbasen. Primäre aromatische Basen reagieren hier so, dass Schwefelwasserstoff austritt und Endothiotriazole resultieren.

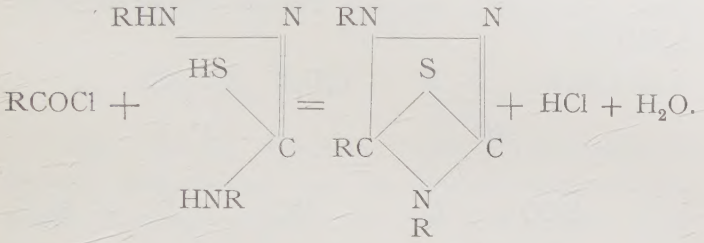


1) Bezgl. der Nomenklatur vergl. Journal f. prakt. Chemie 67, 203.

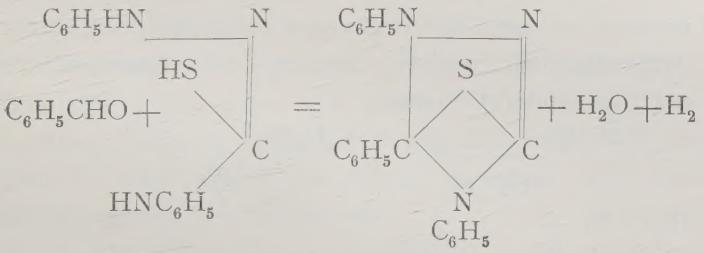
2) Journal für prakt. Chemie 67, 206.

Es findet also hier ein Austausch des Schwefelatoms gegen Stickstoff statt, wobei jedoch die Ringkonfiguration erhalten bleibt.

Dieselben Endothiotriazole[1]) sind in direkter Synthese auch aus 1 . 4 Dialkylthiosemicarbaziden und Säurechloriden gewonnen worden.



Auch Benzaldehyd und β-Diphenylthiosemicarbazid[2]) reagieren in diesem Sinne. Hierbei vollzieht sich jedoch der Kondensationsprozess wegen der reduzierenden Wirkung, die der entstehende Wasserstoff auf beide Komponenten ausübt, weniger glatt.



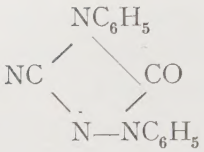
Schliesslich wurden auch die Semicarbazide selbst in die Reaktion eingeführt. Aus β-Diphenylsemicarbazid und Ameisensäure gelang es das Endoxy-diphenyldihydrotriazol aufzubauen, das früher von Marckwald[3]) als Diphenylimidobiazolon

---

1) Journal für prakt. Chemie 67, 207.

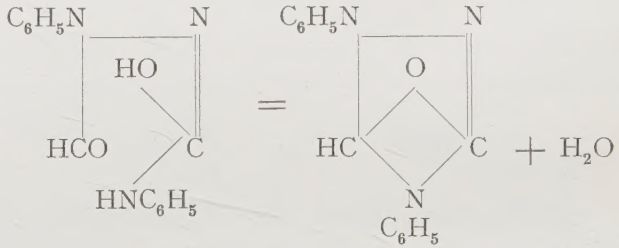
2) Journal für prakt. Chemie 67, 207.

3) Berichte 25, 3113.



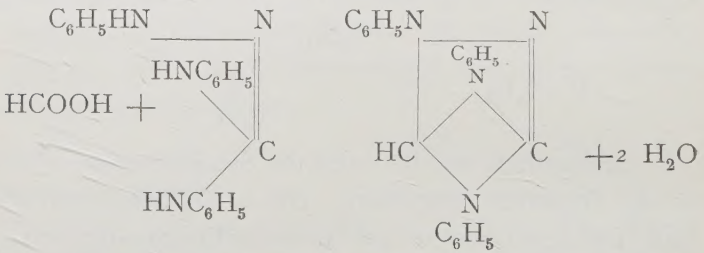
bezeichnet wurde.

Aus dem genannten Semicarbazid und Ameisensäure bildet sich zunächst Formyl-diphenylsemicarbazid[1]),



das sich bei Schmelztemperatur zum Endoxytriazol kondensiert.

Kürzlich ist es dann M. Busch und G. Mehrtens[2]) gelungen, einen ganz analogen Kondensationsprozess bei den Triarylaminoguanidinen durchzuführen. Triphenylaminoguanidin reagiert mit Ameisensäure nach folgender Gleichung:



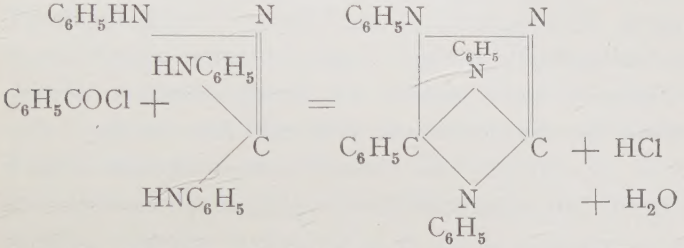
Auch Säurechloride[3]) reagieren mit den Triarylaminoguanidinen in ganz analoger Weise wie mit den

1) Journal für prakt. Chemie 67, 214.

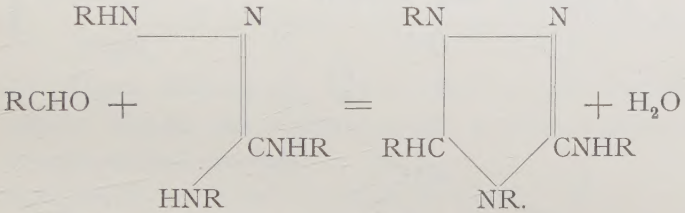
2) Berichte 38, 856.

3) Berichte 38, 4050.

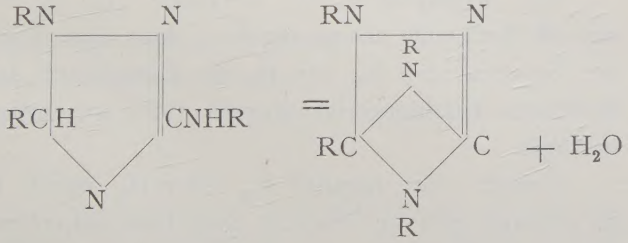
Semicarbaziden. Die Elemente des Wassers und der Salzsäure treten hierbei aus, und man gelangt glatt zu den entsprechenden Endiminotriazolen.



Eine weitere Synthese dieser Endiminotriazole gründet sich darauf, dass die Triarylaminoguamidine grosse Neigung zeigen, sich mit Aldehyden[1]) unter Wasseraustritt zu kondensieren.



Oxydierende Agentien nehmen aus den Alkylaminodihydrotriazolen die labilen Wasserstoffatome heraus, wodurch Stickstoff-Brückenbindung zwischen den 3- und 5-Kohlenstoffatom vermittelt wird und Endiminotriazole[2]) resultieren.

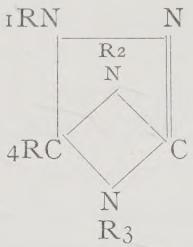


1) Berichte 38, 4050.

2) Berichte 38, 4050.

Bei der Darstellung dieser Körper war man auf Verbindungen gestossen, die sich durch auffallende Schwerlöslichkeit ihrer salpetersauren Salze auszeichneten. Ein Vertreter dieser Klasse, das 1,4 Diphenylendanilo-dihydrotriazol, bekannt unter dem Namen »Nitron[1])« findet bereits zur gravimetrischen Bestimmung der Salpetersäure vielfache Anwendung. Obwohl das Nitrat des ebengenannten Endanilotriazols eine für den gedachten Zweck vollkommen hinreichende Schwerlöslichkeit in Wasser besitzt, so war es doch speziell im Hinblick auf die qualitative Prüfung auf Salpetersäure wünschenswert, die Eigenschaften einiger weiterer Derivate kennen zu lernen.

Da sich in dem Molekül:



vier verschiedene Substituenten ohne Schwierigkeit variiren lassen, so ist naturgemäss die Anzahl der möglichen Derivate eine recht beträchtliche.

Nun haben aber die Versuche von M. Busch und Mehrtens[2]) schon ergeben, dass eine Variation der Substituenten R_2 und R_3 die Löslichkeit der betreffenden Endiminotriazolnitrate nicht wesentlich beeinflusst.

Ersetzt man nämlich R_2 oder R_3 durch Tobyl, so gelangt man zu leichter löslichen salpetersauren

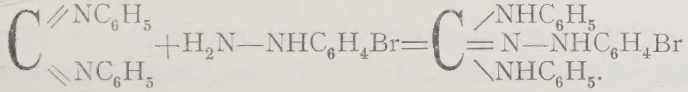
1) Berichte 38, 861.

2) Berichte 38, 4049.

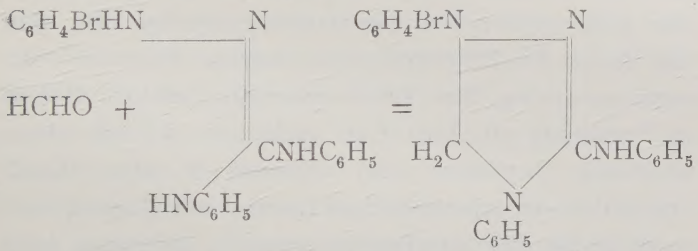
Salzen. Merkwürdigerweise wird durch Substitution des Wasserstoffs in R_4 durch Alphyl oder Phenyl die Schwerlöslichkeit des betreffenden Triazolnitrates nicht gehoben. Ersetzt man R_4 durch Alphyl, so gelangt man zu relativ leicht löslichen Nitraten; erfolgt der Ersatz durch Phenyl, so entsteht eine Base, deren Nitrat wieder ähnliche, jedoch keineswegs geringere Löslichkeit zeigt, wie die des Nitrons.

Daher wurde zunächst im Nitron der Phenylrest 1 durch p-Bromphenyl ersetzt.

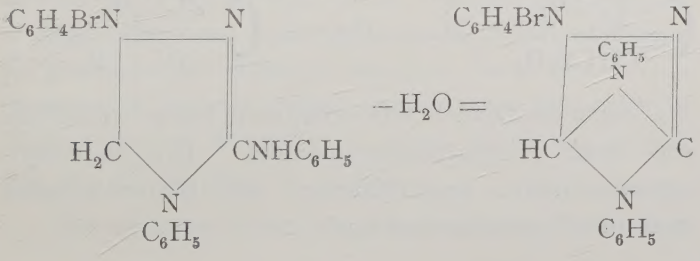
Durch Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin auf Carbodiphenylimid gelangte ich zum p-Bromphenyldiphenylaminoguanidin.



Durch Behandlung dieses Guanidins mit Formaldehyd wurde das 1 Bromphenyl 3 anilo 4 phenyldihydrotriazol erhalten,



das weiterhin durch Oxydation in die Endiminoverbindung übergeführt wurde.



Das 1 Bromphenyl-4-phenyl-endanilo-dihydrotriazol lieferte ein sehr schwer lösliches Nitrat, aber auch die Löslichkeit des Chlorhydrates und des Sulfates erwies sich als sehr gering.

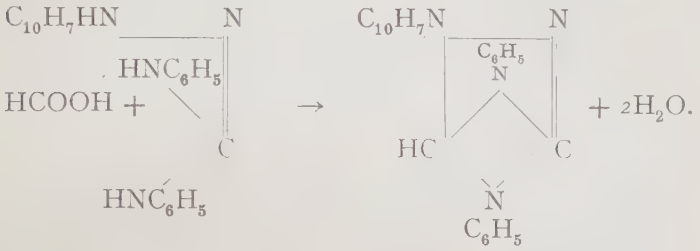
Zehn Tropfen einer zehnprozentigen essigsauren Lösung der Base erzeugten noch in einer Salpeterlösung 1 : 20000 nach 24 stündigem Stehen eine krystallinische Fällung des Nitrates. Das 1-Bromphenyl-4-phenyl-endanilo-dihydrotriazol konnte also bezüglich der Schwerlöslichkeit des Nitrates den Vergleich mit dem Nitron nicht aushalten, da Salpetersäure noch im Verhältnisse 1 : 130000 mittels Nitron nachweisbar ist.

Ich versuchte nun α- und β-Naphthyl in das Triazolmolekül einzuführen. Durch Einwirkung von α- und β-Naphthylhydrazin auf Carbodiphenylimid wurde zunächst das α- resp. β-Naphthyldiphenylaminoguanidin erhalten. Das chemische Verhalten sowohl des p-Bromphenyl-diphenylaminoguanidins wie das der beiden Naphthyldiphenylaminoguanidine war vollkommen analog dem Triphenylaminoguanidin. Schon in Berührung mit Luft trat auch hier schnell oberflächliche Oxydation ein. Ebenso konnten durch Oxydation der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd leicht die betreffenden intensiv gefärbten Azoderivate erhalten werden.

$$C\begin{cases} N.C_6H_5 \\ -NH-NH.C_{10}H_7 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} - H_2O = C\begin{cases} N.C_6H_5 \\ -N=N.C_{10}H_7 \\ NH.C_6H_5. \end{cases}$$

Auch die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie beim Triphenylaminoguanidin. Die Naphthylaminoguanidine krystallisierten aus Benzollösungen stets mit Krystallbenzol aus.

Durch Erhitzen des α- resp. β-Naphthylaminoguanidins mit Ameisensäure wurden die entsprechenden 1-Naphthyl-4-phenyl-endanilo-dihydrotriazole erhalten.



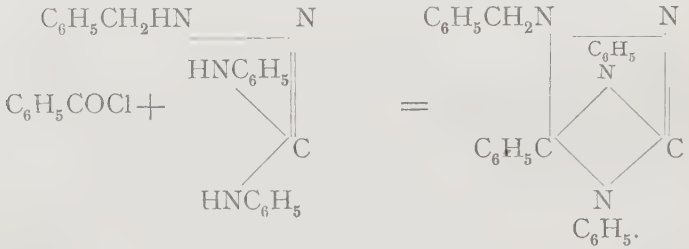
Das Acetat, Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat der β-Verbindung erwiesen sich als schwer löslich, während die Salze der α-Verbindung viel leichter in Lösung gingen. 20 Tropfen der essigsauren Lösung der β-Verbindung 1 : 200 erzeugten noch in einer Salpeterlösung 1 : 50000 nach vierundzwanzigstündigem Stehen eine deutliche krystallinische Fällung des Nitrats. Wenn man in Betracht zieht, dass eine Salpeterlösung 1 : 50000 einer Salpetersäure 1 : 80000 entspricht, und dass ein Kubikzentimeter der oben genannten Lösung durch 20 Tropfen des Reagens um das Doppelte verdünnt wird, so wäre in dem 1-β-Naphthyl-4-phenyl-endanilo-dihydrotriazol eine Verbindung gefunden, deren salpetersaures Salz die Schwerlöslichkeit des Nitronnitrates noch übertrifft. Trotzdem kommt die Verwendung dieses Triazols als Salpetersäure-Reagens aus anderen Gründen kaum in Frage. Es erwiesen sich nämlich sämtliche Salze der β-Verbindung als schwer löslich. Das Acetat löste sich in Wasser erst im Verhältnis 1 : 200, das Sulfat 1 : 700 und das Chlorhydrat 1 : 3000.

Bei weiteren Versuchen zeigte es sich, dass auch

Alphyl sich ohne Schwierigkeit in Stellung 1 des Triazolmoleküls einführen lässt.

Aus Benzylhydrazin und Carbodiphenylimid resultierte ein öliges Reaktionsprodukt, in dem ich das erwarteteBenzyldiphenylaminoguandin erwarten musste. Da es nicht gelang, das Guanidin krystallinisch zu erhalten, so musste ich mich damit begnügen seine Existenz durch Überführung des erhaltenen Öles in das Triazol zu beweisen.

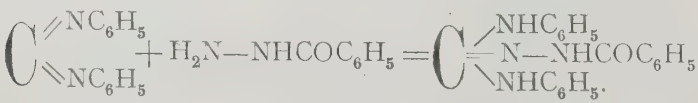
Das Benzyldiphenylaminoguanidin trat in normaler Weise mit Benzoylchlorid in Reaktion.



Das Nitrat des 1-Benzyl-4,5-diphenyl-endanilodihydrotriazols war im Verhältnis zu den eben genannten Triazolen relativ leicht löslich.

Unsere Versuche erstreckten sich weiterhin auch auf die Darstellung von Aminoguanidinen, bei denen ein Wasserstoffatom der Aminogruppe durch Acyl ersetzt ist. Ich ging auch hier wieder vom einem Hydrazinderivat, dem Benzoylhydrazin aus und liess dies mit Carbodiimiden in Reaktion treten.

Aus Carbodiphenylimid und Benzoylhydrazin resultierte das erwartete Benzoyldiphenylaminoguanidin.



Während die Triarylaminoguanidine noch ausgeprägt basischen Charakter besitzen, machten sich durch

Einführung des Benzoylrestes schwach saure Eigenschaften des Moleküls geltend, was auf den acidificierenden Einfluss des Benzoylrestes in Gemeinschaft mit den beiden negativen Phenylresten zurückzuführen ist.

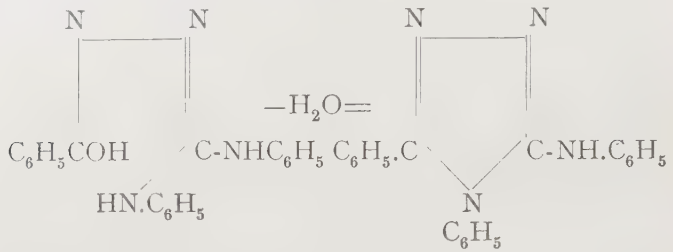
Im Gegensatz zu den Triarylaminoguanidinen, die grosse Neigung zeigen sich zu oxydieren und in die entsprechenden Dehydroguanidine überzugehen, zeigten sich die Benzoyldiarylaminoguanidine gegen Oxydation weit beständiger. An der Luft halten sich diese Körper unverändert und auch Quecksilberoxyd in alkoholischer Guanidin-Lösung oxydiert nicht. Durch Eisenchlorid findet auch hier Oxydation zu Dehydroguanidin statt. Die Benzoyl-diaryl-dehydroguanidine zeichnen sich vor den Triaryl-dehydroguanidinen durch ihre intensiv blaue Farbe aus.

Bei der Schmelzpunktbestimmung des Benzoyldiphenylaminoguanidins, das unter starkem Schäumen bei 174° zusammenfloss, hinterblieb eine krystallinische Schmelze, die nach dem Erkalten erst bei 211° schmolz. Nun hatte ich schon bei der Darstellung des Guanidins beobachtet, dass sich zwei Körper gebildet hatten, von denen das Guanidin, wie erwähnt, bei 174° schmolz, während der Schmelzpunkt des anderen erst bei 211° lag. Die nähere Untersuchung ergab nun, dass bei dem Schmelzprozess Wasser abgespalten wird, wodurch eine ringförmige Kondensation entsteht. Ebenso verhielten sich das Di-ortho und Di-para-tolyl-benzoylaminoguanidin, nur mit dem Unterschied, dass die beiden Letzteren bei ihrer Darstellung Kondensationsprodukte nebenher nicht lieferten.

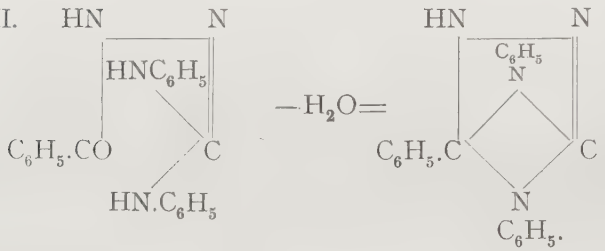
Es liegen nun drei Möglichkeiten vor, nach welchen der fragliche Prozess sich vollziehen kann,

je nachdem das Guanidinderivat in einer der folgenden tautomeren Formen in Reaktion tritt:

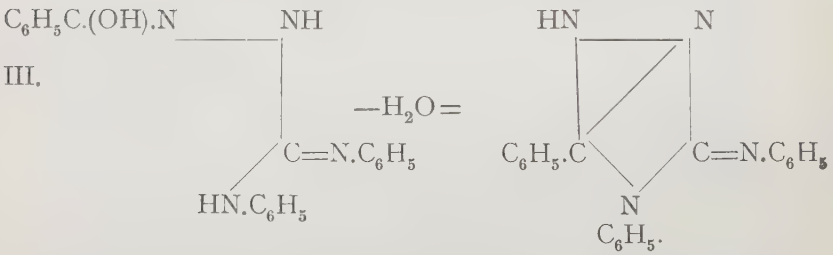
I.



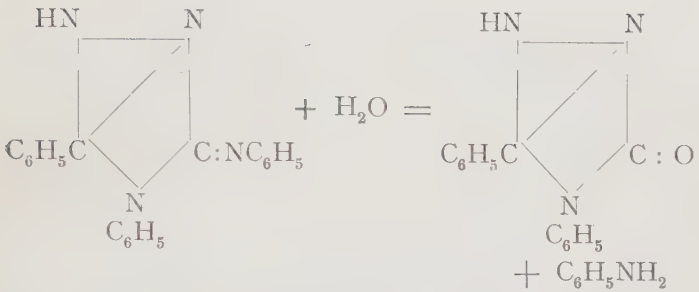
II.



III.



Beim Erhitzen des Kondensationsproduktes mit konzentrierter Salzsäure auf 180° wurde dieses nicht angegriffen, und selbst bei 220° wurden nach vierstündigen Erhitzen im Einschlussrohr von einen Gramm angewandter Substanz 0,7 Gramm unverändert zurückerhalten. Diese Beständigkeit des Moleküls der Säure gegenüber schliesst Formel III aus, da bei Annahme dieser Konfiguration schon bei relativ niedrigerer Temperatur die Bildung von 4-5-Diphenyltriazolon zu zu erwarten gewesen wäre.

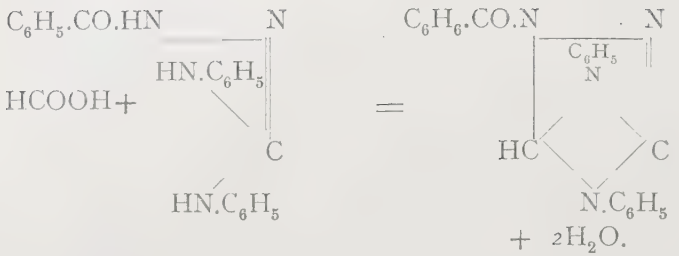


Bei Annahme der Formel II hätte eine mehr oder weniger gelb gefärbte, starke Base resultieren müssen, wie dies aus den Uutersuchungen von M. Busch und G. Mehrtens[1]) hervorgeht. Das entstandene Kondensationsproduckt war jedoch farblos und erwies sich als sehr schwach basisch. Während die Endiminotriazole mit Carbonsäuren gut charakterisierte, in Wasser fast durchweg leicht lösliche Salze bilden, dissociierte das Acetat des vorliegenden Körpers in wässeriger Lösung. Nur durch einen Säureüberschuss konnten die betreffenden Salze in Lösung gehalten werden. Im Gegensatz zu den Endimino-Verbindungen löste sich das Nitrat in salpetersäurehaltigem Wasser relativ leicht auf. Beim Behandeln mit salpetriger Säure in eisessigsaurer Lösung konnte ein Nitrosamin erhalten werden, woraus hervorgeht, dass hier eine sekundäre Base vorliegen muss.

Es findet somit dieser Kondensationsprozess nur nach der ersten Gleichung eine befriedigende Erklärung.

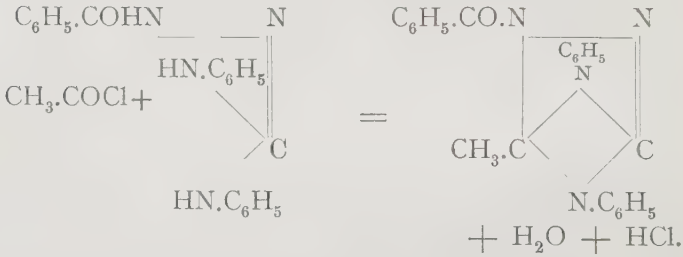
Durch Erhitzen des Benzoyl-diphenylaminoguanidins mit Ameisensäure hoffte ich unter Erhaltung des Benzoylrestes zum 1-Benzoyl-4-phenylendanilodihydrotriazol zu gelangen.

1) Berichte 38, 4050.



Es zeigte sich jedoch, dass beim Erhitzen mit der Säure bereits der oben erörterte Kondensationsprozess eingeleitet wird, d. h. ich erhielt als einziges Reaktionsprodukt wiederum 3 Anilido 4-5-diphenyltriazol.

Ein ähnliches Ergebnis hatte der Versuch, mit Acetylchlorid zum 1-Benzoyl-4-phenyl-5-methyl-endanilodihydrotriazol zu kommen.



Auch hier war nur eine wasserabspaltende Wirkung des Säurechlorids zu konstatieren.

Ein Versuch mit Benzoylchlorid führte ebenfalls zum 3-Anilido-4-5-diphenyltriazol.

Von aliphatischen Carbodiiniden ist das Carbo-Carbodiprophylimid bereits bekannt. Es wurde von Chancel[1]) durch Entschwefeln von Diprophylthioharnstoff erhalten.

Von Diaethylthioharnstoff ausgehend, hoffte ich nun auf demselben Wege zum Diaethylcarbodiimid zu gelangen und durch Einwirkung dieses Diimides auf

1) Bulletin de la société chim. 9, 239.

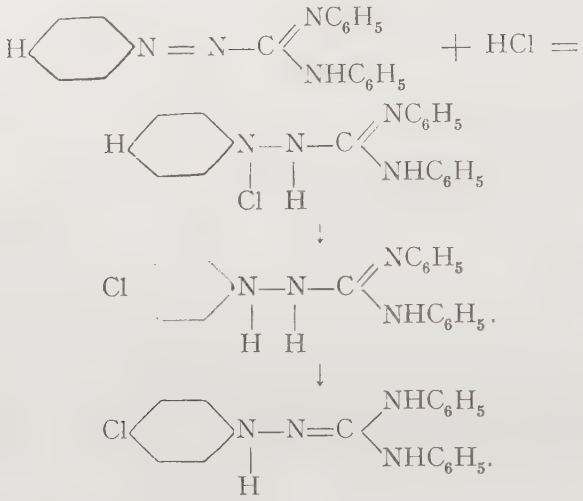
Phenylhydrazin das Diaethyl-phenylaminoguanidin zu erhalten.

$$C\begin{matrix}=NC_2H_5\\ \diagdown NC_2H_5\end{matrix} + H_2N{-}NHC_6H_5 = C\begin{matrix}\diagup NHC_2H_5\\ =N{-}NHC_6H_5\\ \diagdown NHC_2H_5.\end{matrix}$$

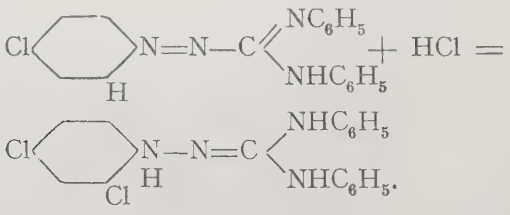
Die wiederholt angestellten Versuche führten jedoch nicht zu dem gewünschten Resultate. Schon beim Entschwefeln der Lösung des Diaethylthioharnstoffs entwichen die alkalisch reagierenden Dämpfe von Aethylamin. Die entschwefelte Lösung reagierte mit Phenylhydrazin nicht, woraus zu schliessen ist, dass das vielleicht intermediär gebildete Diaethylcarbodiimid sich mit dem bei der Entschwefelung gebildeten Wasser unter Bildung von Aethylamin und Kohlensäure zersetzt hatte.

Bei der weiteren Untersuchung der Aminoguanidine machte ich die Beobachtung, dass das Triphenyldehydroguanidin, mit alkoholischer Salzsäure behandelt, ein farbloses Salz lieferte, aus dem mittels Ammoniak nicht der ursprüngliche Farbstoff regeneriert wurde. Die nähere Untersuchung ergab nun, dass das entstandene Salz zwei Atome Chlor enthielt, von denen das eine mit Ammoniak abgespalten werden konnte, während das zweite Chloratom in den Kern gewandert war. Die Salzsäure wirkt hier wohl derart, dass zunächst ein Molekül derselben unter Aufhebung der doppelten Bindung der chromophoren Gruppe addiert wird und dann ein Austausch des Chloratoms gegen den in para Stellung befindlichen Wasserstoff erfolgt. Die hierbei intermediär entstehende Hydrazoverbindung geht dann sofort in die tautomere Form des Chlorphenyl-diphenylaminoguanidins über. Das Resultat der Reaktion ist das

Chlorhydrat des monochlorierten Triphenylaminoguanidins.

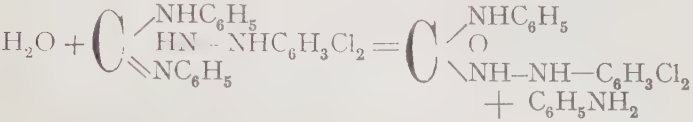


Oxydiert man nun das erhaltene Chlorphenyl-diphenylaminoguanidin zum Dehydroguanidin und lässt wieder alkoholische Salzsäure einwirken, so tritt ein weiteres Chloratom in Ortho-Stellung ein.

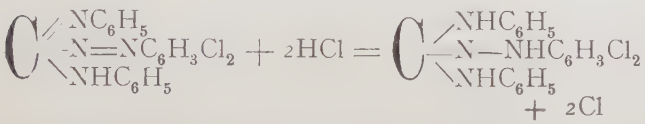


Versucht man jedoch auf demselben Wege aus dem o. p. Dichlorphenyl-diphenyldehydroguanidin das Trichlorphenyl-diphenylaminoguanidin zu erhalten, so zeigt es sich, dass jetzt die Salzsäure das Molekül aufspaltet. Merkwürdigerweise resultiert das Chlorhydrat des Dichlorphenyl-diphenylaminoguanidins neben Anilinchlorhydrat. In der restierenden Mutter-

lauge wurde ein Bestandteil nachgewiesen, der ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reduzierte, wahrscheinlich ein Semicarbazid.



Ausserdem wurde ein schmieriges, nicht näher definiertes Produkt erhalten. Da hier ein Reduktionsprozess stattgefunden hatte, wie dies die Bildung des Dichlorphenyl-diphenylaminoguanidins beweist, so musste Chlor entstanden sein, resp. musste ein hochchlorierter Körper erwartet werden.



Leider gelang es nicht, aus dem öligen Produkte krystallinische Anteile auszuscheiden.

Bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur fand ich, dass in zwei Fällen durch direkte Einwirkung von Salzsäure auf Azokörper resp. auf Derivate der Azobenzolcarbonsäure in weiterem Sinne ähnliche Beobachtungen gemacht wurden.

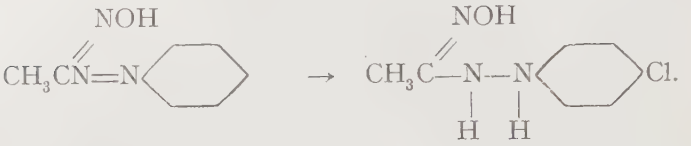
1. Jacobson [1]) konstatierte bei der Esterifizierung der Azobenzolcarbonsäure einen anormalen Verlauf der Reaktion. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Azobenzol in methylalkoholischer Lösung wurde ein komplizierter Zerfall des Moleküls beobachtet. Neben Benzidin und Anilin entstand eine hochchlorierte Base, das Tetrachlorchinonphenylimid.

2. Bamberger [2]) und Grob fanden weiterhin,

1) Chem. Ztg. 97, 829.

2) Berichte 35, 74.

dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Phenylazoacetaldoxim eine chlorierte Hydrazoverbindung entsteht.



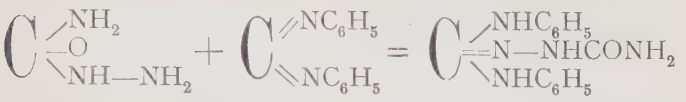
Oxydiert man die Letztere wieder zum Azokörper, so lässt sich mittels Salzsäure ein weiteres Atom Chlor einführen. Durch Sättigen der eisessigsauren Lösung des Dichlorazokörpers mit Salzsäuregas ist es Bamberger gelungen, auch die dritte theoretisch mögliche Chlorierung durchzuführen. Die letzte Untersuchung steht also in sehr naher Beziehung zu meinen Versuchen.

Eine Einwirkung von Salzsäure auf das Dichlorphenyl-diphenyldehydroguanidin in eisessigsaurer Lösung habe ich in der Kälte nicht beobachtet. Nach fünftägigem Stehen in mit Salzsäure gesättigtem Eisessig wurde das Dehydroguanidin unverändert zurückerhalten. Beim Erhitzen dieser Lösung im Einschlussrohr auf 100° konnten wieder die oben genannten Spaltstücke isoliert werden.

Während die erste Chlorierung schnell und quantitativ verlief, ging die Einführung des zweiten Chloratoms etwas langsamer vor sich, gleichzeitig entstanden hierbei schon geringe Mengen eines öligen Zersetzungsproduktes.

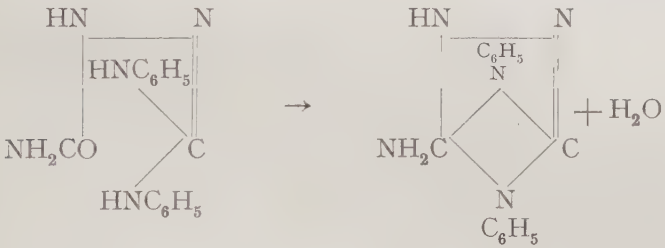
Da sowohl alphylierte wie arylierte primäre Hydrazine mit Carbodiimiden glatt in Reaktion treten, so war es interessant zu erforschen, ob die Hydrazine auch durch Semicarbazid vertreten werden könnten.

In solchem Falle sollte man bei analogem Reaktionsverlauf ein Guanidinderivat erwarten,



indem zwei Wasserstoffatome des Hydrazinrestes mit dem Carbodiimid unter Aufhebung der beiden Doppelbindungen zusammentreten.

Es war jedoch auch möglich, dass ähnlich wie beim Benzoyl-diphenylaminoguanidin die Reaktion hierbei nicht stehen blieb, sondern der Ketonsauerstoff mit den zwei Wasserstoffatomen der beiden Anilidogruppen austreten würde, wodurch direkt die ringförmige Konfiguration des Endiminotriazols entstehen müsste.

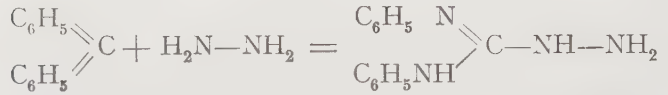


Da jedoch das Semicarbazid gegen höhere Temperaturen sehr empfindlich ist und andrerseits die Lösungsmittel desselben nicht auch für Carbodiimide in Anwendung gebracht werden können, so war es schwierig, hier zum Ziele zu gelangen.

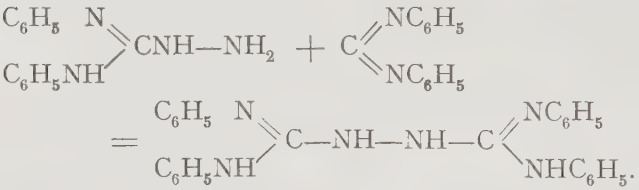
Zunächst wurde versucht, die beiden Körper in Substanz auf einander einwirken zu lassen. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion beobachtet wurde, so wurde die Temperatur bis auf 110° gesteigert. Das Ergebnis war leider nur ein Zerfall des Semicarbazids, dessen Spaltstücke mit dem Car-

bodiimid in Reaktion traten. Als Zersetzungsprodukte wurden Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin und als Reaktionsprodukte der Letzteren Hydrazidicarbonamid und Triphenylguanozol nachgewiesen.

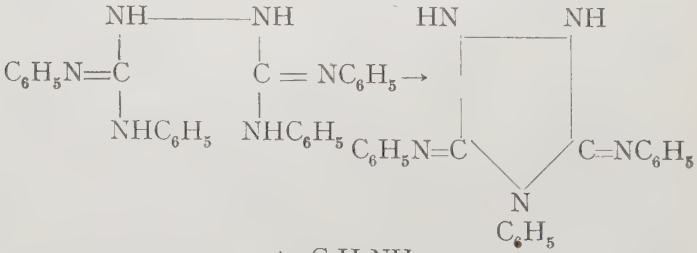
Die Bildung des Triphenylguanazols ist auf die Einwirkung des Hydrazins auf Carbodiphenylimid zurückzuführen.



Das hierbei entstehende Aminodiphenylguanidin [1]) tritt wiederum mit einem Molekül Carbodiimid in Reaktion, wobei das Tetraphenylhydrazodicarbonamidin [2]) resultiert,



das sich unter Abspaltung von Anilin zum Triphenylguanazol [3]) kondensiert.



Ausserdem wurde ein Teil des Semicarbazids unverändert zurückerhalten. Ein Versuch mit dem

1) Berichte 35, 1717.

2) Berichte 35, 1717 und 1722.

3) Berichte 35, 1717 und 1720.

beständigeren Chlorhydrat führte qualitativ zu demselben Ergebnis.

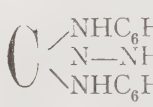
Weiterhin wurde versucht, das freie Semicarbazid mit kochender Carbodiimid-Benzollösung in Reaktion zu bringen. Nach fünfstündigem Erhitzen war der grösste Teil des Semicarbazids unverändert, während aus der Benzollösung wiederum Triphenylguanazol neben etwas Triphenylguanidin isoliert werden konnte. Die Bildung des Triphenylguanidins ist auf eine Reaktion des bei der Entstehung des Triphenylguanazol frei werdenden Anilins auf Carbodiphenylimid zurückzuführen.

$$C\begin{cases} NC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases} + H_2NC_6H_5 = C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Auch bei Anwendung des Chlorhydrates des Semicarbazids konnten nur die bereits genannten Produkte erhalten werden.

Experimenteller Teil.

α-Naphthyl-diphenylaminoguanidin.



18 Gramm Thiocarbanilid wurden, in heissem Benzol gelöst, mit Quecksilberoxyd entschwefelt. Die filtrierte Lösung von Carbodiphenylimid liess ich fast erkalten, filtrierte von geringen Mengen ausgeschiedener Krystalle ab und versetzte das Filtrat mit 12,5 gr. α-Naphthylhydrazin. Beim Erwärmen ging das Hydrazin mit weinroter Farbe in Lösung. Nach dem Abdestillieren von drei Vierteln des Benzols schieden sich auf Zusatz von etwas Gasolin fast farblose krystallinische Blättchen ab. Letztere schmolzen bei 143° unter schwachem Schäumen. Bei plötzlichem Erhitzen auf 130° schmolz der aus Benzol krystallisierte Körper momentan unter starkem Schäumen zu einer gelblichen klaren Flüssigkeit zusammen. Bei dieser Eigenart des Schmelzpunktes lag die Vermutung nahe auf die Gegenwart von Krystallbenzol zu schliessen. Ausbeute 15 gr.

Das Guanidin war löslich in Benzol, leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und in Gasolin.

Analyse: 0,1363 gr Substanz gaben 17,5 ccm N
(17° 739 mm)

$C_{23}H_{20}N_4$ Berechnet 15,93 % N. Gefunden 14,48 % N.

Eine Kontrolanalyse ergab fast dasselbe Resultat.

0,1634 gr gaben 21 ccm N (19° 737 mm)

$C_{23}H_{20}N_4$ Berechnet 15,93 % N. Gefunden 14,31 % N.

Addiert man $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol so berechnet sich

$C_{26}N_4H_{23}$ Berechnet: 14,34 % N.

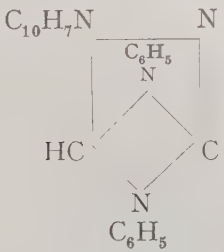
Es wurde nun versucht, den Körper aus Alkohol umzukrystallisieren. Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit wurden hierbei jedoch nur schlechte Ausbeuten erhalten. Beim Kochen in Alkohol färbte sich die Flüssigkeit bald dunkelrot. Nach dem Erkalten schieden sich glänzende krystallinische Blättchen aus, die sofort abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Es wurden so fast farblose krystallinische Blättchen erhalten. F.P. 143°. Der Körper hatte jetzt die Eigenschaft beim plötzlichen Erhitzen auf 130° zu schmelzen verloren. Die Analyse bestätigte, dass wir es jetzt mit dem reinen α-Naphthyl-diphenylaminoguanidin zu tun hatten.

0,1258 gr Substanz gaben 18,1 ccm N (19° 744 mm)

$C_{23}N_4H_{20}$ Berechnet 15,90 % N. Gefunden 16,18 % N.

Sowohl die Krystallisationen aus Benzol wie diejenigen aus Alkohol nahmen bei längerer Berührung mit Luft eine rötliche Färbung an.

1α-Naphthyl-4phenyl-endanilo-dihydrotriazol.



3 Gramm α-Naphthyl-diphenylaminoguanidin

wurden mit 6 gr. konzentrierter Ameisensäure im Einschlussrohre 2 Stunden auf 175—180° erhitzt.

Beim Öffnen des Rohres machte sich starker Druck bemerkbar. Es resultierte ein Rohrinhalt, der sich in zwei Schichten getrennt hatte. Die untere dunkle Schicht zeigte mehr ölige Konsistenz, die obere war wasserhell und leicht beweglich. Der Inhalt wurde mit wenig Alkohol in ein Becherglas gespült, verdünnte Essigsäure und reichlich Wasser hinzugesetzt. Nachdem sich nach längerem Stehen die Flüssigkeit geklärt hatte, wurde filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure versetzt.

Es trat eine reichliche Abscheidung eines fast weissen Krystallpulvers ein, das aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Es wurde so ein mikrokrystallinisches Pulver erhalten, das in heissem Wasser ziemlich leicht löslich war, leicht löslich in Alkohol, auch in verdünntem Alkohol F.P. 219°.

0,1023 gr Substanz gaben 15,2 ccm N (18° 739 mm)
$C_{24}H_{19}N_5O_3$ Berechnet 16,50 % N. Gefunden 16,67 % N.

Zur Darstellung der freien Triazolbase wurde 1 gr. des Nitrates in wenig Wasser suspendiert und Ammoniak im Überschuss hinzugefügt. Die Base fiel in gelben Flocken aus und ging beim Schütteln mit Chloroform mit bräunlich gelber Farbe in Lösung. Das Chloroform wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet, filtriert und zum grossen Teil verdampft. Auf Zusatz von Gasolin fiel dann die Base in hellgelben glänzenden Blättchen aus. Sm. P. 212° (unter Zersetzung.)

Einige Tropfen einer 10prozentigen essigsauren Lösung der Base erzeugten in einer Salpeterlösung 1:1000 sofort eine deutliche Trübung von ausge-

schiedenem Nitrat. Eine ganz schwache Trübung wurde auch noch in einer Salpeterlösung 1 : 2000 beobachtet.

Verhalten des α-Naphthyl-diphenylaminoguanidins bei der Oxydation.

Zur Ausführung der Oxydation suspendierte ich 3 gr. Guanidin in Alkohol, fügte etwas Quecksilberoxyd hinzu und erhitzte kurze Zeit am Rückflusskühler. Nach der Reduktion des Oxydes zu Oxydul fügte ich eine neue Menge Quecksilberoxyd hinzu und so fort, bis eine Reduktion nicht mehr eintrat. Dann wurde die dunkelrote Lösung filtriert und mit etwas Wasser versetzt. Es krystallisierten tief blauviolette metallisch glänzende Nadeln des α-Naphthyl-azo-phenylamino-phenylimino-methans aus. F.P. 148°.

$$C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ -N=NC_{10}H_7 \\ NC_6H_5 \end{cases}$$

0,1118 gr Substanz gaben 16,1 ccm N (20° 742 mm) $C_{23}H_{18}N_4$ Berechnet 16,02 % N; Gefunden 16,06 % N.

Der Farbstoff löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief grünblauer Farbe. Von Alkohol wurde derselbe nach längerem Kochen mit bräunlichroter Farbe aufgenommen. Benzol nahm den Farbstoff sehr leicht mit bräunlich roter Farbe auf. Durch alkoholische Salzsäure wurde diese Lösung entfärbt und auf Zusatz von Äther trat krystallinische Salzabscheidung in zu Büscheln vereinigten fast farblosen Nadeln ein.

β-Naphthyl-diphenylaminoguanidin.

$$C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ N-NHC_{10}H_7 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

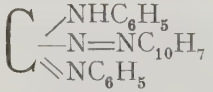
18 gr. Thiocarbanilid wurden in bekannter Weise in heissem, über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und mit Quecksilberoxyd entschwefelt. Die von kleinen Mengen ausgeschiedener Krystalle abfiltrierte Lösung von Carbodiphenylimid wurde mit 12,5 gr. β-Naphthylhydrazin versetzt. Das Hydrazin ging beim Erwärmen der Flüssigkeit mit roter Farbe in Lösung. Nach dem Abdestillieren des grössten Teils des Benzols schied sich aus der weinroten Flüssigkeit ein fast farbloses Krystallpulver ab, das aus Benzol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 17 gr. Das Guanidin schmolz bei 152° unter schwachem Schäumen. Beim plötzlichen Erhitzen auf 140—145° schmolz der Körper zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit zusammen, weshalb auch bei diesem Produkt genau wie bei den analogen α-Guanidin die Gegenwart von Krystallbenzol erwiesen schien. Aus Alkohol umkrystallisiert schossen mikroskopisch kleine Nadeln an, die nun auf 145° plötzlich erhitzt nicht mehr schmolzen. F.P. 153°.

Das Guanidin erwies sich als unlöslich in Wasser und in Gasolin, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig.

Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt wurde der Analyse unterworfen.

0,1533 gr Substanz gaben 21,6 ccm N (16° 738 mm) $C_{23}H_{20}N_4$ Berechnet 15,93 % N; Gefunden 15,94 % N.

β-Naphtylazo-phenylamino-phenylimino-methan.



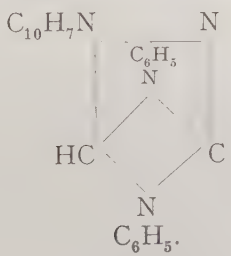
2 Gramm des Guanidins wurden in Alkohol ge-

löst und mit Quecksilberoxyd in bekannter Weise oxydiert. Die dunkelrote Lösung wurde nun mit etwas Wasser versetzt, worauf sich beim Abkühlen violettrote Krystalle abschieden. Zur Reinigung wurden dieselben aus wenig Benzol-Gasolin umkrystallisiert. Es wurden so dunkle rötlich-violette glänzende derbe prismatische Krystalle erhalten F.P. 172°.

Der Farbstoff löste sich in konzentrierter Schwefelsäure zuerst mit grüner Farbe, die bald in braun überging und schliesslich schwarz wurde. In Alkohol löste sich der Körper sehr schwer mit roter Farbe. Benzol löste sehr leicht mit prachtvoll bräunlich-roter Farbe. Durch alkoholische Salzsäure wurde diese Lösung fast entfärbt, und Äther im Überschuss zugesetzt, bewirkte nach einiger Zeit Salzabscheidung in zu Büscheln vereinigten schwach rötlichen derben Nadeln. In Äther war der Farbstoff sehr schwer löslich.

0,1488 gr Substanz gaben 21,8 ccm N (24° 742 mm) $C_{23}H_{18}N_4$ Berechnet 16,02% N; Gefunden 16,01% N.

1β-Naphthyl-4phenyl-endanilo-dihydrotriazol.



3 Gramm β-Naphthyl-diphenylaminoguanidin wurden mit 6 gr. konzentrierter Ameisensäure im Einschlussrohre zwei Stunden auf 175—180° erhitzt.

Beim Öffnen der Röhre machte sich starker Druck bemerkbar.

Es resultierte eine schmutzig braune klare Flüssigkeit. Gelegentlich wurde auch wie beim 1 α-Naphthyl 4 phenyl-endanilo-dihydrotriazol ein in zwei Schichten getrennter Rohrinhalt erhalten, was auf eine weitergehende Zersetzung zu deuten schien. Die Lösung wurde mit etwas Wasser in ein Becherglas gespült, verdünnte Essigsäure hinzugefügt und reichlich Wasser hinzugegeben. Dann wurde bis zur Lösung einer kleinen Menge ausgeschiedenen Salzes erwärmt, filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Es trat reichliche Abscheidung des Nitrates der Triazolbase ein, das in rein weissen, feinen Nadeln krystallisierte. Das Salz schmolz bei 238° unter schwachem Schäumen und unter Zersetzung. Das Nitrat war ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

0,1117 gr Substanz gaben 16,5 ccm N (19° 744 mm)

$C_{24}H_{19}N_5O_3$ Ber. 16,50% N; Gef. 16,61% N.

Aus dem Nitrat wurde mittels Ammoniak die Triazolbase in Freiheit gesetzt und mit Chloroform aufgenommen. Die grünlich braun gefärbte Lösung wurde über Kaliumkarbonat getrocknet, filtriert und das Chloroform bis auf ungefähr 2 ccm abdestilliert. Nach dem Erkalten krystallisierten auf vorsichtigen Zusatz von Petroläther mikroskopisch kleine gelbe krystallinische Blättchen aus. Die Base schmolz bei 205° unter Zersetzung. Auf 195° plötzlich erhitzt schmolz der Körper ohne Zersetzung zu einer klaren rötlichen Flüssigkeit zusammen.

0,1401 gr Substanz gaben 17,4 ccm N (23° 733 mm)

$C_{24}H_{18}N_4$ Ber. 15,49% N; Gef. 13,48% N.

Beim Verbrennen der Substanz in der Bunsenflamme bei Gegenwart von Kupferoxyd erwies sich dieselbe halogenhaltig. Es wurde nun versucht, das anhaftende Chloroform im Toluolbade zu entfernen. Nach ein und einhalbstündigem Erhitzen konnte fast keine Abnahme des Gewichtes konstatiert werden.

Gewicht vor dem Erhitzen 0,1690 gr
„ nach „ „ 0,1685 gr.

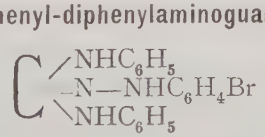
Nimmt man an, dass die Base mit $^1/_2$ Mol. Chloroform krystallisiert wäre, so berechnet sich:

$C_{24}H_{18}N_4 + {}^1/_2$ Mol. $CHCl_3$

Berechnet 13,30% N; Gefunden 13,48% N.

Die Salze der Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure erwiesen sich alle als schwer löslich in Wasser. Das Acetat löste sich im Verhältnis 1:200. 20 Tropfen dieser Lösung erzeugten noch in einer Salpeterlösung 1:50000 nach vierundzwanzigstündigem Stehen eine deutliche krystallinische Fällung des Nitrates. Ebenso fielen in einer Natriumchloridlösung 1:3000 noch feine Nadeln des Chlorhydrates aus. Das Sulfat wurde noch in einer Schwefelsäurelösung 1:700 ebenfalls in zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten.

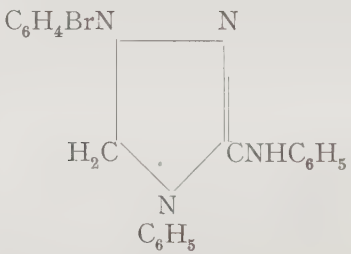
p-Bromphenyl-diphenylaminoguanidin.



12,1 gr. Thiocarbanilid wurden in 250 gr. Benzol gelöst und durch Entschwefelung mit Quecksilberoxyd in bekannter Weise die Carbodiphenylimid-Lösung hergestellt. Letztere wurde dann mit 10 gr. p. Bromphenylhydrazin versetzt. Beim Erwärmen

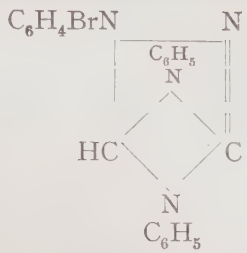
ging das Hydrazin mit rötlich-brauner Farbe in Lösung. Das Benzol wurde nun bis auf ein Viertel seines Volums abdestilliert und filtriert. Das Guanidin schied sich auf Zusatz von Gasolin als fast weisses Krystallpulver ab und wurde zur Reinigung aus Benzol umkrystallisiert. F. P. 141°. Ausbeute 10,5 gr. Der oxydierenden Wirkung der Luft gegenüber erwies sich dieses Guanidin beständiger als die Naphthyl-aminoguanidine. Es war in Wasser und in Gasolin unlöslich, löslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in Äther und in warmem Alkohol.

1p-Bromphenyl-3anilido-4phenyl-dihydrotriazol.



3 Gramm des Guanidins wurden in 30 ccm. Alkohol gelöst und mit 6 gr. 40prozentiger Formaldehydlösung eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs gefärbte Lösung wurde gegen Ende vollkommen farblos. Beim Erkalten schieden sich zuu Büscheln vereinigte farblose Krystallnadeln ab, die bei 119° unter starkem Schäumen und unter Zersetzung schmolzen. Ausbeute 2 gr. In Alkohol war das 1-p.-Bromphenyl-3-anilido-4-phenyl-dihydrotriazol ziemlich leicht löslich, unlöslich in Wasser.

1p-Bromphenyl-4phenyl-endanilo-dihydrotriazol.



2,5 gr. des 1 Bromphenyl 3 anilido 4 phenyl-dihydrotriazols wurden in Eisessig im Überschuss gelöst und durch eine verdünnte Lösung salpetriger Säure oxydiert. Es geschah dies in der Weise, dass man unter beständigem Schütteln die Nitritlösung zutropfen lies. Bei jedem Tropfen entstand ein Niederschlag, der sich anfangs mit dunkler Farbe löste. Allmählich wurde die Flüssigkeit immer heller, bis sie schliesslich fast rein gelb blieb. Nun wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salpetersäure im Überschuss versetzt, worauf eine reichliche Abscheidung des Nitrates in feinen Nädelchen eintrat. F. P. 265° (unter Schäumen und unter Zersetzung.) Zur Darstellung der freien Base wurde das Nitrat mit Ammoniak im Überschuss versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt und im Scheidetrichter getrennt. Nachdem das mit Kaliumkarbonat getrocknete Chloroform bis auf ungefähr 3 ccm abdestilliert war, wurde abgekühlt und mit Petroläther versetzt. Das Triazol fiel krystallinisch aus und wurde aus Benzol umkrystallisiert. Es wurden so ziemlich derbe glänzende gelbe Nädelchen erhalten, die bei 223° unter Zersetzung schmolzen. Das Nitrat wurde der Analyse unterworfen.

0,1302 gr Substanz gaben 18,1 ccm N (22° 739 mm)
$C_{20}H_{16}N_5O_3Br$ Ber. 15,45 % N; Gef. 15,30 % N.

10 Tropfen einer 10% essigsauren Lösung der Base erzeugten noch in einer Salpeterlösung 1 : 20000 nach zwanzigstündigem Stehen eine krystallinische Fällung des Nitrates. Auch das Chlorhydrat war sehr schwer löslich, ebenso das Sulfat.

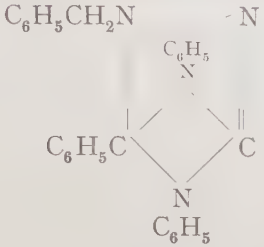
Benzyl-diphenylaminoguanidin.

$$C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ =N-NHCH_2C_6H_5 \\ NHC_6H_5. \end{cases}$$

11,2 gr. Thiocarbanilid wurden in 250 gr. heissem über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und die Lösung in bekannter Weise entschwefelt. Das Filtrat wurde mit 6 gr. durch Vakuumfraktion gereinigtes Benzylhydrazin versetzt. Die Temperatur stieg hierbei von 34° auf 43°, gleichzeitig wurde Gelbfärbung beobachtet. Das Benzol wurde nun bis auf ca. 30 gr. abdestilliert, und da Krystalle sich nicht abschieden, so wurde die Flüssigkeit mit Petroläther versetzt. Nach einigen Stunden schied sich ein klares, gelbes Öl ab. Dieser Versuch wurde verschiedene Male wiederholt und führte immer zu dem gleichen Resultate. Das Öl hielt sich mehrere Tage unverändert, ohne sich wie die Arylaminoguanidine an der Luft zu oxydieren. Auch in einer Kältemischung konnten keine Krystalle erhalten werden. Da eine deutliche Reaktionswärme beim Zusatze des Benzylhydrazins beobachtet worden war, so mussten wir in diesem Öle das gesuchte Benzyl-diphenylaminoguanidin vermuten. Ich versuchte daher durch Einwirkung von Benzoylchlorid zum 1 Benzyl 4. 5 diphenyl-endani-

lo-dihydrotriazol zu gelangen, um so indirekt den Beweis für die Existenz des Guanidins zu führen.

1Benzyl 4. 5diphenyl-endanilo-dihydrotriazol.



Aus 11,2 gr. Thiocarbanilid wurde in bekannter Weise die Carbodiphenylimid-Lösung hergestellt und 6 gr. Benzylhydrazin hinzugegeben. Unter Gelbfärbung erwärmte sich die Flüssigkeit von 34° auf 46°. Das Benzol wurde auf dem Wasserbade vollständig abdestilliert. Es resultierten so 13 Gramm eines hellgelben dicken Öles von aromatischem Geruch. 3 Gramm dieses Öles wurden mit 3 gr. Benzoylchlorid versetzt, wobei starke Erwärmung beobachtet wurde. Das klare Gemisch wurde eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Aus der bräunlich gelben klaren Lösung hatte sich ein farbloses Krystallmehl abgeschieden, das abfiltriert wurde. Sm. P. 192°. Das Filtrat wurde mit etwas Alkohol im Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt, um den Überschuss von Benzoylchlorid in Benzoesäureaethylester überzuführen. Dann wurde Essigsäure und Wasser hinzugegeben und ein kräftiger Dampfstrom zur Entfernung des Benzoesäureaethylesters durchgeleitet. Es hinterblieb eine trübe Flüssigkeit, die einen gelblichen schmierigen Rückstand absetzte. Das Filtrat gab auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure 0,8 gr. eines in

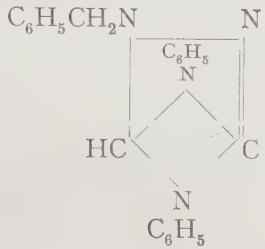
Wasser schwer löslichen Nitrates. Aus dem schmierigen Rückstand liessen sich durch Auflösen desselben in Alkohol, Versetzen mit Essigsäure und Durchleiten von Wasserdampf etc. weitere Mengen jenes schwer löslichen Nitrates gewinnen. Letzteres wurde abgesaugt und mit Ammoniak die Triazolbase in Freiheit gesetzt. Zur Trennung der gelben Flocken von der Flüssigkeit wurde die Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, das die Base mit bräunlich-gelber Farbe aufnahm. Die Chloroformlösung wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet, bis auf ca. 3 gr. abdestilliert und tropfenweise mit niedrig siedendem Petroläther versetzt. Als gelbes Krystallpulver fielen 0,6 gr. der reinen Triazolbase aus. F. P. 186°. Dieselbe krystallisierte aus Chloroform in mikroskopisch kleinen derben prismatischen Krystallen. Aus Alkohol krystallisierte die Base in feinen hellgelben Nadeln.

Die Base war in Wasser und in Petroläther unlöslich, in Äther fast unlöslich, leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in warmem Benzol, leicht löslich in heissem Alkohol.

Die essigsaure Lösung der Base 1:10 trübte sich mit einer Salpeterlösung 1:1000 sofort. In einer Lösung 1:10000 trat die Fällung des Nitrates erst in ca. 24 Stunden ein. F. P. 239° unter Zersetzung. Das Nitrat wurde der Analyse unterworfen.

0,1669 gr Substanz gaben 21,4 ccm (19° 735 mm)
$C_{27}H_{23}N_5O_3$ Ber. 15,05% N; Gef. 15,15% N.

1-Benzyl-4phenyl-endanilo-dihydrotriazol.



2 Gramm Benzyldiphenylaminoguanidin wurden mit 2 gr. Formaldehyd und etwas Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung nahm hierbei eine etwas dunklere Färbung an. Da Krystalle sich nach längerem Stehen nicht abschieden, so wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft. Es resultierten 2 gr. eines schmierigen braunen Öles, das in Eisessig gelöst und unter vorsichtigem tropfenweisen Zusatz einer sehr verdünnten Lösung von Natriumnitrit oxydiert wurde. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure fiel das Nitrat in weissen zusammenhängenden Flocken aus. Dies wurde abgesaugt, mit verdünntem Ammoniak behandelt und mit Chloroform die Base ausgeschüttelt. Die bräunlich-gelbe Chloroformlösung wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet, filtriert und bis auf ca. 1 gr. eingedampft. Der Rest wurde tropfenweise mit niedrig siedendem Petroläther versetzt, worauf die Base nach einigem Stehen in hellgelben zu Warzen vereinigten Krystallen herauskam. F. P. 129°. Mit verdünnter Salpetersäure wurde aus der essigsauren Lösung der Base ein schwer lösliches Nitrat erhalten. Die Triazolbase war in Wasser und in Petroläther unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Chloro-

form. Leider stand zur Analyse nicht mehr genügend Material zur Verfügung, wir mussten uns daher mit diesem qualitativen Nachweise des Endiminotriazols begnügen.

Benzoyldiphenylaminoguanidin.

$$C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ =N-NHCOC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

7,5 Gramm Thiocarbanilid wurden in 150 gr. heissem über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und allmählich Quecksilberoxyd bis zur Entschwefelung eingetragen. Die filtrierte Lösung schied beim Erkalten minimale Mengen eines in feinen, filzigen Nadeln krystallisierenden Körpers aus. Der Schmelzpunkt desselben (F. P. 236°) und seine Löslichkeitsverhältnisse liessen Diphenylharnstoff vermuten. Er erwies sich als leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Gasolin. Das Filtrat dieses Körpers wurde mit 5 gr Benzhydrazid versetzt, die zuvor in 100 gr heissem Benzol gelöst wurden. Da geringe Anteile des Benzhydrazids unverändert auskrystallisierten, so wurde bis zur völligen Lösung derselben erwärmt, jedoch mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 50° stieg, um ein möglichst einheitliches Produkt zu erhalten. Aus der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit wurden beim Erkalten 8,2 gr eines in mikroskopisch kleinen, farblosen Nadeln krystallisierenden Körpers abgeschieden. Das Filtrat gab nach dem Abdestillieren des Benzols noch weitere Krystallisationen. Im Ganzen wurden 85 % theoretischer Ausbeute an Rohprodukt erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert schossen zuerst geringe Mengen derber glasglänzender

Krystalle an F. P. 211°. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser krystallisierten weiterhin aus der alkoholischen Lösung feine, seideglänzende Nädelchen aus, die bei 174° unter Aufschäumen schmolzen. Die krystallinisch erstarrende Schmelze der Letzteren schmolz nach dem Erkalten erst bei 211° ohne aufzuschäumen. Der bei 174° schmelzende Körper zeigte schwach saure Eigenschaften, er löste sich in wenig kaltem Alkohol auf Zusatz von etwas Natronlauge. Diese Eigenschaft konnte zu einer Trennung der beiden erwähnten Körper, die häufig auch zusammen auskrystallisierten, benutzt werden, indem die kalt hergestellte, alkoholische, Natronlauge enthaltende Lösung des Rohproduktes filtriert und in Wasser gegossen wurde. Der niedrig schmelzende Körper kam in weissen Flocken heraus und erwies sich aus Alkohol umkrystallisiert als rein F. P. 174°, während das hochschmelzende Produkt von alkalischem Alkohol bis ca. 50° nicht gelöst wird.

Die Analyse bestätigte, dass die bei 174° schmelzenden Nädelchen das Benzoyldiphenylaminoguanidin darstellen.

0,1773 gr Substanz gaben 27 ccm N (17° 735 mm)
0,1873 gr Substanz gaben 0,0936 H_2O und 0,5005 CO_2

$C_{20}H_{18}N_4O$ Ber. 72,72% C. 5,45% H. 16,96% N.
Gef. 72,87% C. 5,60% H. 17,07% N.

Das Guanidin ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, löslich in heissem Benzol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Gasolin, leicht löslich in Eisessig.

Die alkoholische Lösung des Guanidins wurde durch Kochen mit Quecksilberoxyd nicht verändert. Versetzt man die alkoholische Lösung mit einem Überschuss von Eisenchlorid, so tritt eine vorübergehende,

schnell verschwindende Blaufärbung auf. Macht man nun diese Lösung mit Natronlauge alkalisch und schüttelt mit Äther aus, so geht das gebildete Dehydroguanidin mit tief dunkelblauer Farbe in die ätherische Lösung. Beim allmählichen Verdunsten der Letzteren unter Zusatz von etwas Alkohol resultiert ein blaues krystallinisches Pulver.

Verhalten des Benzoyldiphenylaminoguanidins beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt.

1 Gramm Benzoyldiphenylaminoguanidin wurde im Reagenzglase im Schwefelsäurebade bis zur beendigten Gasentwicklung auf 175° erhitzt. Unter lebhaftem Schäumen schmolz der Körper zu einer durchsichtigen hellen Flüssigkeit zusammen, gleichzeitig machte sich ein schwacher Geruch von Isonitril bemerkbar. Im oberen Teile des Reagenzrohres bildeten sich kleine Wassertröpfchen. Die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrte Schmelze wurde in heissem Alkohol gelöst. Nach einigen Stunden schieden sich derbe, spiessige, glasglänzende Krystalle aus, die häufig in mehreren Centimeter langen Exemplaren erhalten wurden Sm. P. 211°. Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers empfahl es sich, die letzten Krystallisationen des Benzoyldiphenylaminoguanidins, aus denen ein einheitliches Produkt schlecht zu erhalten war durch Erhitzen auf 175° direkt auf diese Weise weiter zu verarbeiten. Der Körper löste sich in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol ziemlich leicht, löslich in heissem Chloroform, leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser und in Gasolin. Die gut gekühlte essigsaure Lösung der

Base wurde mit einer verdünnten Natriumnitritlösung versetzt und mit Wasser verdünnt. Es schied sich sofort ein zu Klumpen geballter grauer wachsartiger Körper ab, der die Liebermann'sche Reaktion gab.

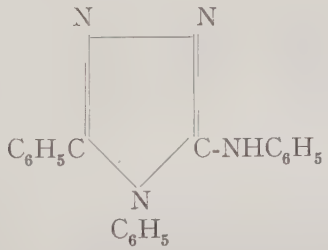
Das krystallinische Kondensationsprodukt erwies sich als schwach basisch. Es löste sich in Essigsäure beim Erhitzen klar auf. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser trat jedoch Dissociation ein und die Base schied sich flockig wieder ab.

0,1649 gr Substanz gaben 26,4 ccm N (15° 730 mm)
0,2267 gr Subst. gaben 0,1058 gr H_2O und 0,6387 CO_2

$C_{20}H_{16}N_4$

Berechnet N = 17,94% C = 76,92% H = 5,12%
Gefunden N = 17,99% C = 76,83% H = 5,23%

Die eben erwähnten Eigenschaften, das Ergebnis der Analyse und die später beschriebene Beständigkeit gegen Salzsäure beim Erhitzen führte uns zu der Annahme, dass hier ein 3 anilido-4 . 5 diphenyltriazol vorliegen müsse.



Das salzsaure Salz wurde erhalten durch Auflösen der Base in alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Äther. Es krystallisiert in mikroskopisch kleinen spiessigen Nadeln F. P. 236°. Bei langsamer Krystallisation wurde das Chlorhydrat gelegentlich auch in langen zu Büscheln vereinigten spiessigen Nadeln erhalten.

0,2068 gr Substanz lieferten 0,0827 gr AgCl

$C_{20}H_{16}N_4HCl$

Berechnet 10,18 % Cl Gefunden 9,86 % Cl.

Die Lösung des Triazols in Eisessig bildete auf Zusatz verdünnter Salpetersäure ein Nitrat, das in dünnen Krystallnadeln krystallisierte.

0,1646 gr Substanz gaben 26,9 ccm N (17° 748 mm)

$C_{20}H_{16}N_4HNO_3$

Berechnet 18,66 % N Gefunden 18,66 % N.

Chlorhydrat und Nitrat waren in Wasser fast unlöslich und neigten sehr zur Dissociation. Nur durch einen Überschuss der betreffenden Säure liessen sich die Salze in Lösung halten.

Spaltungsversuch des 3anilido 4. 5diphenyltriazol.

1) 0,5 gr des Triazols wurden mit 2 ccm Salzsäure zwei Stunden im Einschlussrohr auf 180—190° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war die Substanz unverändert.

2) 1 gr Triazol wurde mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure im Einschlussrohr vier Stunden auf 220° erhitzt. Beim Öffnen war schwacher Druck vorhanden. Es resultierte ein braungelber Rohrinhalt, in dem ca. 0,1 gr eines krystallinischen Körpers ungelöst waren. Die Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser verdünnt, filtriert und die Krystalle mit wenig Wasser nachgewaschen. Der Rückstand krystallisierte aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen. F.P. 121°. Letztere waren löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, in Äther und in Benzol, löslich in Gasolin.

Die Lösung wurde nun mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Es schieden sich flockige Krystallmassen aus, die aus Alkohol umkry-

stallisiert sich als unveränderte Substanz erwiesen. F. P. 211°. Von Letzterer wurden 0,7 gr erhalten.

Das Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des schwach gelblich gefärbten Äthers liess sich Anilin mittels Chlorkalklösung nachweisen.

Die bei 121° schmelzenden Blättchen erwiesen sich frei von Stickstoff und lösten sich in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron unter Entwicklung von Kohlensäure auf. Beim Erhitzen der Blättchen im trocknen Reagensrohre sublimierten dieselben, gleichzeitig trat der charakteristische Geruch sublimierender Benzoesäure auf. Eine andre Probe in wenig Alkohol gelöst und unter Zusatz von Schwefelsäure erhitzt liess den durchdringenden Geruch des Benzoesäureaethylesters erkennen.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzoyldiphenylaminoguanidin.

0,5 gr Benzoyldiphenylaminoguanidin wurden mit 1 gr Acetylchlorid im Einschlussrohr 2 Stunden in der Wasserbadkanone erwärmt. Schon beim Zusatz des Acetylchlorids fand Erwärmung des Gemisches statt, indem gleichzeitig eine schwache Gelbfärbung beobachtet wurde. Beim Öffnen der Röhre machte sich ein ziemlich starker Druck bemerkbar. Es resultierte ein gelblicher Krystallbrei, der mit verdünnter Essigsäure herausgespült wurde. Ein Teil ging hierbei in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser schied die Lösung einen weissen krystallinischen Körper aus. (F. P. unscharf 150°—180°). Von Letzterem wurde abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak versetzt. Es entstand abermals ein weisser krystallinischer Nieder-

schlag, der bei 210° schmolz. Der in verdünnter Essigsäure nicht gelöste Anteil schmolz bei 205—209°. Das erwartete 1 Benzoyl-4-phenyl-5-methyl-endanilo-dihydrotriazol hatte sich also nicht gebildet, vielmehr schien unter Wasserabspaltung nur das bereits erörterte Kondensationsprodukt entstanden zu sein.

Einwirkung von Ameisensäure auf Benzoyldiphenylaminoguanidin.

0,5 gr des Guanidins wurden mit 1 gr konzentrierter Ameisensäure versetzt, wobei unter Erwärmung vollständige Lösung eintrat. Die Lösung wurde im Einschlussrohr 2 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten war starker Druck in dem Rohr vorhanden. Es resultierte eine schwach dunkel gefärbte Flüssigkeit, aus der sich auf Zusatz von Wasser krystallinische Flocken abschieden. Dieselben wurden abfiltriert, in Wasser suspendiert und mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei ein Teil in Lösung ging. Der Schmelzpunkt des Rückstandes lag bei 174—205°. Die Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, worauf eine Fällung weisser, flockiger Krystallmassen eintrat. F. P. 211°. Es zeigte sich hier dasselbe Resultat wie beim vorigen Versuch; unter Wasserabspaltung war das Guanidin in das 3-Anilido-4.5-diphenyl-triazol übergegangen.

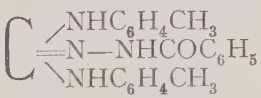
Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzoyldiphenylaminoguanidin.

0,5 gr Benzoyldiphenylaminoguanidin wurden mit 1 gr Benzoylchlorid versetzt, wobei schwache Erwärmung beobachtet wurde. Das Gemisch wurde 2 Stunden im Schwefelsäurebade auf 140° erhitzt. Um

Säuredämpfe fern zu halten, wurde das Reagensglas durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen. Bei ca. 70° trat vollständige Lösung ein unter Gelbfärbung der Flüssigkeit. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer wachsähnlichen, gelblichen Masse. Diese wurde in wenig Alkohol gelöst, Wasserdampf bis zur Entfernung des Benzoesäureaethylesters durchgeleitet und aus Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich kleine glänzende Blättchen aus, die aus heissem Benzol umkrystallisiert wurden. Es resultierten so glänzend weisse Blättchen. (F. P. unscharf 152—156°). Die wiederholt ausgeführten Stickstoffanalysen stimmten unter sich nicht überein; da es ferner nicht gelang, durch Umkrystallisieren ein scharf schmelzendes Produkt zu erhalten, so wurden weitere Versuche in dieser Richtung aufgegeben.

Beim Umkrystallisieren aus Benzol blieb ein kleiner Teil ungelöst, der bei 211° schmolz. Auch hier schien die Tendenz Wasser abzuspalten und einen Ring zu bilden, sehr ausgeprägt.

Benzoyl-di-ortho-tolyl-aminoguanidin.



9,4 gr Di-ortho-tolyl-thioharnstoff wurden in 250 gr heissem über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und durch Entschwefeln mit Quecksilberoxyd in bekannter Weise die Carbodiimid-Lösung hergestellt. Letztere vereinigte ich mit einer heissen Lösung von 5 gr Benzhydrazid in 100 gr Benzol. Da sich ein Teil des Benzhydrazids krystallinisch wieder abschied, so erwärmte ich bis zur Auflösung und liess erkalten.

Nach einigen Stunden waren 9 gr eines Rohproduktes aus der schwach gelblichen Flüssigkeit auskrystallisiert. Das Filtrat hinterliess nach dem Verdampfen des Benzols einen öligen schmierigen Rückstand, der mit etwas Äther aufgenommen im evakuierten Exsikkator fest wurde. Bei einem Versuche, den Rückstand krystallinisch zu erhalten, bekam ich nur sehr geringe Ausbeuten. Im Ganzen gaben 14,4 gr angewandter Substanz 11 gr eines Rohproduktes. Aus Alkohol umkrystallisiert wurden zu Warzen vereinigte Krystalle erhalten, die bei 151° unter Aufschäumen schmolzen. Der erhaltene Körper war unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Gasolin, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und in Chloroform.

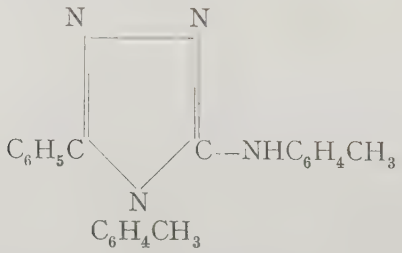
0,1724 gr Substanz gaben 23,9 ccm N (17° 743 mm)

$C_{22}H_{22}N_4O$

Berechnet 15,67% N Gefunden 15,72% N.

In sehr wenig alkoholischer Salzsäure gelöst bildete das Benzoyl-diorthotolyl-aminoguanidin ein Chlorhydrat, das auf Zusatz von Äther in zu Warzen vereinigten Krystallen herauskam. F. P. 205°.

3-Toluido-4-o-tolyl-5-phenyltriazol.



3 gr Benzoyl-di-o-tolyl-aminoguanidin wurden im Schwefelsäurebade so lange auf 151° erhitzt, bis das

Blasenwerfen aufhörte. Es machte sich hierbei ein scharfer Geruch von Isonitril bemerkbar, was auf teilweise Zersetzung schliessen liess; gleichzeitig sammelten sich Wassertröpfchen im oberen Teile des Reagensglases. Nach dem Erkalten resultierte eine feste, durchsichtige, gelbliche, nicht krystallinisch erstarrende Schmelze, die aus Alkohol umkrystallisiert in kleinen Krystallen wieder herauskam (Ausbeute 2,5 gr). Zur Reinigung wurden diese in Benzol gelöst und mit Gasolin gefällt. Es fielen so mikroskopisch kleine Krystalle an. F. P. 142°. Dieselben waren in Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, in heissem Benzol und in erwärmtem Essigäther, unlöslich in Äther und in Gasolin.

0,2040 gr Subst. gaben 0,1102 gr H_2O und 0,5803 gr CO_2

$C_{22}H_{20}N_4$

Berechnet	77,56% C	5,93% H
Gefunden	77,58% C	6,05% H

Benzoyl-di-p-tolyl-aminoguanidin.

$$C\begin{cases} NHC_6H_4CH_3 \\ =N-NHCOC_6H_5 \\ NHC_6H_4CH_3 \end{cases}$$

14,1 gr Di-p-tolyl-thioharnstoff wurden in 300 gr siedendem, über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und die Lösung mit Quecksilberoxyd entschwefelt. Beim Erkalten schied das Filtrat ca. 0,2 gr eines in feinen seidenfilzigen Nadeln krystallisierenden Körpers ab. F. P. 258°. Die Lösung des Carboditolylimids wurde mit 7,5 gr Benzhydrazid versetzt und bis ca. 50° erwärmt. Geringe Mengen des Benzhydrazids blieben hierbei ungelöst zurück, die etwa der Menge des ausgeschiedenen s. Di-p-tolylharnstoffs entspra-

chen. Die grünlich gelb gefärbte Lösung schied nach einigen Stunden reichliche Krystallmassen ab. Im Ganzen wurden 20 gr eines Rohproduktes erhalten, das aus Alkohol umkrystallisiert in gut ausgebildeten, etwas gelblichen durchsichtigen Säulen krystallisierte. (F. 189°—190° unter Aufschäumen). Es erwies sich als ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, etwas schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser, unlöslich in Gasolin.

0,1528 gr Subst. gaben 21,7 ccm N (17° 727,5 mm)

$C_{22}H_{22}N_4O$

Berechnet 15,67% N Gefunden 15,74% N.

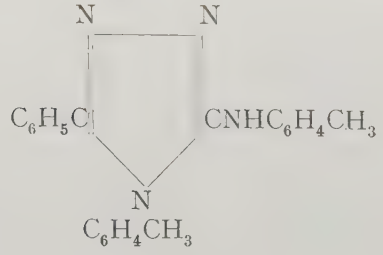
Der bei diesem Versuch in etwas grösserer Menge ausgeschiedene Harnstoff liess eine nähere Untersuchung zu. Er erwies sich als leicht löslich in Alkohol, löslich in heissem Chloroform, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Gasolin. Die Löslichkeitsverhältnisse, der Schmelzpunkt und die Krystallform liessen s. Di-p-tolylharnstoff vermuten. Um den Körper noch näher als solchen zu identifizieren, wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,1205 gr Subst. gaben 12,6 ccm N (17° 727,5 mm)

$C_{15}H_{16}N_2O$

Berechnet 11,68% N Gefunden 11,59% N.

3-Toluido-4p-tolyl-5-phenyltriazol.



3 gr Benzoyl-di-p-tolyl-aminoguanidin wurden im Schwefelsäurebade so lange auf 190° erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Im oberen Teile des Reagensrohres sammelten sich Wassertröpfchen, gleichzeitig machte sich ein Geruch nach Isonitril bemerkbar. Die farblose, nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Schmelze krystallisierte, in Alkokol gelöst, in spiessigen, derben, glasglänzenden, zu Büscheln vereinigten Krystallen wieder aus. F. P. 196°.

In Wasser war dies Triazol unlöslich, sehr schwer löslich in Äther, nicht eben leicht löslich in heissem Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Gasolin.

0,1292 gr Substanz gaben 19,2 ccm N (18° 735 mm)
0,1444 gr Subst. gaben 0,0769 gr H_2O und 0,4118 gr CO_2

$C_{22}H_{20}N_4$

Berechnet	16,50 % N	77,56 % C	5,93 % H
Gefunden	16,59 % N	77,77 % C	5,97 % H

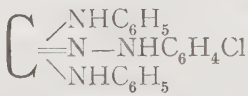
In Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit Nitritlösung behandelt, liess sich genau wie beim 3-anilido-4.5-diphenyltriazol ein Nitrosamin isolieren, das die Liebermann'sche Reaktion gab.

p-Chlorphenyl-diphenylaminoguanidin.

43 gr in feinen, filzigen Nadeln krystallisisiertes Benzolazo-phenylamino-phenylimino-methan wurden mit 140 gr unter Eiskühlung gesättigter alkoholischer Salzsäure (34 %) versetzt und eine halbe Stunde auf 40—50° erwärmt. Unter schwacher Erwärmung löste sich der Farbstoff mit rot-brauner Farbe auf.

Nach Verlauf einiger Stunden schieden sich aus der Flüssigkeit, deren Farbe in schmutzig-braun übergegangen war, fast farblose, derbe, zu Büscheln verwachsene Stäbchen aus. Dieselben wurden abfiltriert

und das Filtrat mit Äther versetzt. Es trat nun abermals eine ziemlich reichliche Krystall-Abscheidung ein. Nach dem Abdestillieren der Flüssigkeit bis auf ca. 20 gr wurden auf Zusatz von Äther noch weitere 4 gr erhalten. Im Ganzen resultierten 51 Gramm des Chlorhydrates des p. Chlorphenyl-diphenylaminoguanidins. F. P. 216°.



0,2061 gr gaben 0,1595 gr AgCl.

$C_{19}H_{17}N_4ClHCl$

Berechnet 19,0 % Cl Gefunden 19,11 % Cl.

Das Chlorhydrat löste sich in warmem Wasser fast farblos auf. Durch Zusatz von Ammoniak wurde das p. Chlorphenyl-diphenylaminoguanidin in rein weissen Flocken gefällt, die sich jedoch in Berührung mit Luft bald rot färbten.

Um das Guanidin von der wässerigen Flüssigkeit zu trennen, wurde zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit Kaliumkarbonat getrocknet und dann der Äther bis auf einen kleinen Rest abdestilliert. Auf Zusatz von Petroläther krystallierte das Guanidin in schwach rötlich gefärbten, derben prismatischen Krystallen aus. Ausbeute 38 gr. Das so dargestellte Guanidin ist chlorhaltig, es ist leicht löslich in Benzol und Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Gasolin, Petroläther und Wasser. Aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert wurde das Guanidin als weisses Krystallmehl erhalten, das sich an der Luft ziemlich schnell rötlich färbte. Der Schmelzpunkt der Krystallisationen aus Benzol variiert je nach den Versuchsbedingungen. F. P 115—128°.

0,1598 gr Substanz gaben 22,8 ccm N (747 mm 20°)

Berechnet 16,64% N Gefunden 16,0% N.

Schon bei anderen Guanidinen ist die Eigentümlichkeit mit Benzol zu krystallisieren gezeigt worden. Wir vermuteten daher auch in diesem Falle eine Vereinigung mit Krystallbenzol.

Analyse der Krystallisation aus Äther-Petroläther.

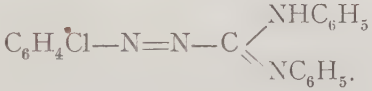
0,1648 gr Substanz gaben 24,5 ccm N (745 mm 17°)

$C_{19}H_{16}N_4Cl$

Berechnet 16,64% N Gefunden 16,90% N.

Das zum Vergleich aus p. Chlorphenylhydrazin und Carbodiphenylimid dargestellte Guanidin zeigte dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt, wie das soeben beschriebene p. Chlorphenyl-diphenylaminoguanidin.

Chlorbenzolazo-phenylamino-phenylimino-methan.



3 gr p. Chlorphenyl-diphenylaminoguanidin wurden in 30 gr Alkohol in der Wärme gelöst und so lange mit gelbem Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade erhitzt, als dieses noch zu Oxydul reduziert wurde. Aus der filtrierten Flüssigkeit krystallisierten nach kurzer Zeit hell-blutrote, feine, seideglänzende Nädelchen aus. Ausbeute 2 gr. F. P. 155°. Der Farbstoff war löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther und in Benzol, ziemlich schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löste mit schmutzig violettroter Farbe, die schnell in braunrot überging.

0,1598 gr Substanz gaben 23,8 ccm N (16° 747 mm)

0,2148 gr Subst. gaben 0,0894 gr H_2O und 0,5359 gr CO_2

$C_{19}N_4H_{15}Cl$

Berechnet 16,74 % N 68,16 % C 4,48 % H
Gefunden 17,06 % N 68,04 % C 4,66 % H

o-p-Dichlorphenyl-diphenylaminoguanidin.

26 gr des Chlorbenzolazo-phenylamino-phenyliminomethans wurden mit 50 gr konzentrierter alkoholischer Salzsäure (34 %) versetzt, wobei sich der Farbstoff fast momentan auflöste. Die dunkelbraunrote Lösung wurde $^1/_4$ Stunde auf 40—50° erwärmt. Nach einigen Stunden hatten sich reichliche Mengen fast farbloser, glasglänzender, schief zugeschnittener flacher Stäbchen abgeschieden. Durch Versetzen mit Äther wurden noch einige Gramm des Chlorhydrates erhalten. Nach dem Abdestillieren der Lösung bis auf ca. 15 gr schieden sich auf Zusatz von Äther nochmals geringe Mengen aus. Im Ganzen wurden 23 gr des Chlorhydrates des o.p.Dichlorphenyl-diphenylaminoguanidins erhalten. In Lösung blieb ein schwarzbraunes, schmierig-öliges, nicht näher untersuchtes Zersetzungsprodukt zurück. Das Chlorhydrat ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Es schmilzt bei 242° unter Zersetzung, indem es sich schon gegen 225° dunkel färbt.

0,2162 gr Substanz gaben 0,2280 AgCl

$C_{19}H_{17}N_4Cl_3$

Berechnet 26,1 % Cl Gefunden 26,04 % Cl.

Zur Darstellung des freien Guanidins wurde das

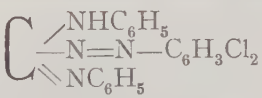
Chlorhydrat in Wasser suspendiert, mit Ammoniak versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden über Kaliumkarbonat getrocknet, und der Äther bis auf einen geringen Rest abdestilliert. Die restierende dunkelrote Flüssigkeit wurde vorsichtig mit Petroläther versetzt, worauf nach einigem Stehen zu Warzen vereinigte farblose kleine Krystalle anschossen. Ausbeute 19 gr. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther erhält man zu Warzen vereinigte rein weisse prismatische Krystalle. F. P. 125°. Das o-p-Dichlorphenyldiphenylaminoguanidin ist leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Gasolin, Petroläther und Wasser. In Berührung mit Luft nimmt es allmählich eine rötliche Färbung an.

0,1615 gr Substanz gaben 21,4 ccm N (16° 743 mm)

$C_{19}H_{16}N_4Cl_2$

Berechnet 15,09 % N Gefunden 15,09 % N.

Dichlorbenzolazo-phenylamino-phenylimino-methan.



19 gr o-p-Dichlorphenyl-diphenylaminoguanidin wurden in 500 gr Alkohol gelöst und mit Quecksilberoxyd in bekannter Weise oxydiert. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrate reichliche Mengen des Azofarbstoffs aus. Durch Verdampfen des Alkohols bis auf ungefähr 100 gr wurden noch geringe Anteile einer weniger reinen Krystallisation erhalten. Gesamtausbeute 14 gr. Das Dichlorbenzolazo-phenylamino-phenylimino-methan stellt ein rotbraunes bronceglänzendes Pulver dar, das aus feinen Nädelchen besteht. F. P. 130°.

Äther und Benzol nehmen den Farbstoff leicht auf, Alkohol löst ziemlich schwer, noch schwerer Petroläther, Wasser löst nicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit violett-roter Farbe, die bald in schmutzigbraun übergeht.

0,1434 gr Substanz gaben 0,1135 gr AgCl.

$C_{19}H_{14}N_4Cl_2$

Berechnet 19,21 % Cl Gefunden 19,5 % Cl.

Einwirkung von Salzsäure auf Dichlorbenzolazo-phenylamino-phenylimino-methan.

5 gr des Farbstoffs wurden in 15 gr gesättigter alkoholischer Salzsäure gelöst und 10 Minuten auf 50° erwärmt. Da Krystalle aus der dunkelrotbraunen Lösung nicht abgeschieden wurden, so wurde Äther hinzugefügt. Nach einigen Stunden krystallisierten 2 gr schmutzig-grauer mikroskopisch-kleiner Krystallnadeln aus, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert bei 242° schmolzen.

1 gr des erhaltenen Salzes wurde in Wasser suspendiert, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden über Kaliumkarbonat getrocknet, der Äther bis auf einen kleinen Rest abdestilliert und vorsichtig Petroläther hinzugegeben. Nach kurzer Zeit schieden sich zu Warzen vereinigte, rötliche Krystalle ab, die den Schmelzpunkt des o-p-Dichlorphenyldiphenylaminoguanidins zeigten. F. P. 125°. Das Guanidin war leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Gasolin, Petroläther und Wasser. Die alkoholische Lösung des Guanidins wurde durch Quecksilberoxyd zu dem bereits bekannten Farbstoff oxydiert. F. P. 129°.

Auch die Stickstoffbestimmung bestätigte die Identität des o-p-Dichlorphenyl-diphenylaminoguanidins.

0,1867 gr Substanz gaben 25,5 ccm N (19° 741 mm)

$C_{19}H_{16}N_4Cl_2$

Berechnet 15,09 % N Gefunden 15,30 % N.

II. Bei einem zweiten Versuche zum o-o-p-Trichlorphenyldiphenylaminoguanidin zu gelangen, wurde eine nur 20 prozentige Salzsäure verwandt.

1 gr Dichlorbenzolazo-phenylamiino-phenyliminomethan wurde in 4 gr der erwähnten Säure gelöst. Nach sechsstündiger Einwirkung bei Zimmertemperatur wurde vorsichtig Äther hinzugegeben. Die zunächst ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und das Filtrat mit einem Überschuss von Äther versetzt. Die grauen mikroskopisch kleinen Krystalle schmolzen bei 193°; nach dem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 195°. Die Krystalle waren in Wasser leicht löslich. Auf Zusatz von etwas Natronlauge entstand in der wässerigen Lösung eine milchige Trübung, und beim Vermischen derselben mit einem Überschuss von Chlorkalk-Lösung trat die für Anilin charakteristische Violettfärbung auf.

Aus dem mit einem Überschuss von Äther versetzten alkoholisch salzsaurem Filtrate waren nach wenigen Stunden ca. 0,2 gr mikroskopisch kleiner Krystallnadeln ausgeschieden, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 242° schmolzen und aus denen durch Behandeln mit Ammoniak und Umkrystallisieren der erhaltenen Base das o-p-Dichlorphenyl-diphenylaminoguanidin erhalten werden konnte. F. P. 125°.

Beim Ausschütteln des salzsauren ätherischen Filtrates mit Wasser gingen ausser etwas Guanidin auch

Spuren eines Körpers in Lösung, der ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reduzierte. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten ein schmieriges braunes Öl, aus dem Krystalle nicht isoliert werden konnten.

III. 1 gr o-p-Dichlorbenzolazo-phenylamino-phenylimino-methan wurden in 20 gr Eisessig gelöst und Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach fünftägigem Stehen hatte sich die Farbe der Lösung nicht verändert. Durch Verdünnen mit Wasser wurde der Farbstoff unverändert wieder abgeschieden, der mit Äther ausgeschüttelt und aus Alkohol umkrystallisiert bei 129° schmolz.

IV. 1 gr des Farbstoffs wurde in 20 gr Eisessig gelöst, die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt und 2 Stunden im geschlossenen Rohre auf 110° erhitzt. Es resultierte ein grünlich gefärbter Rohrinhalt, der mit Wasser verdünnt und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt wurde, um die grüngefärbten, ätherlöslichen Anteile zu entfernen. Die wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht und die ausgeschiedenen weissen Flocken mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers krystallisierte auf Zusatz von Petroläther o-p-Dichlorphenyl-diphenylaminoguanidin aus. F. P. 125°. Die alkoholische Lösung des Guanidins gab mit Quecksilberoxyd erhitzt das Ausgangsprodukt wieder.

Einwirkung von Semicarbazid auf Carbodiphenylimid.

Aus 3 gr Thiocarbanilid wurde die Carbodiimidlösung in bekannter Weise hergestellt und das Benzol auf dem Wasserbade vollständig verdampft. Das rückständige Öl wurde mit einem Gramm Semicarbazid

versetzt und da eine Reaktion in der Kälte nicht beobachtet wurde, so wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Bald machte sich schwache Gasentwicklung bemerkbar. Um den Reaktionsverlauf zu beschleunigen, wurde im Schwefelsäurebade auf 110° erhitzt. In den entweichenden Gasen liessen sich mittels Barytwasser Kohlensäure und mit Salzsäure Ammoniak nachweisen. Ausserdem liessen sich Hydrazin-Dämpfe durch ihre starke Reduktionsfähigkeit gegenüber ammoniakalischer Silberlösung erkennen. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, worin bis auf einen kleinen Rest F. P. 243° fast alles in Lösung ging.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisierten allmählich glänzende rhombische Krystalle aus, die bei 226° schmolzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 235°.

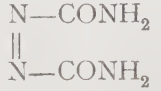
Die Entstehung der eben erwähnten Gase liess auf eine weitgehende Zersetzung des Semicarbazids schliessen. Da freies Hydrazin entstanden war, so konnte dies nur durch Spaltung des Semicarbazids hervorgegangen sein, wobei gleichzeitig die Bildung von Hydrazidicarbonamid zu erwarten war [1]).

$$2\,C\begin{cases}NH_2\\O\\NHNH_2\end{cases} = H_2N{-}CONH{-}NHCONH_2 + H_2N{-}NH_2$$

Der bei 243° schmelzende Körper erwies sich als sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure

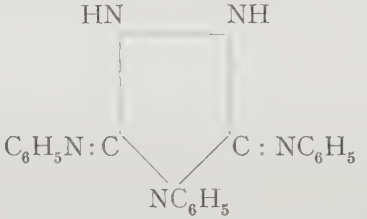
1) Ber. 27, 57.

in wässriger Lösung wurde zur weiteren Identifizierung des Hydrazidicarbonamids das orangerote Azodicarbonamid [1]) dargestellt.



Die bei 234—235° schmelzenden glänzenden, leicht verwitternden Krystalle erwiesen sich als fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Alkohol und relativ leicht in Aceton.

Der Schmelzpunkt und die Lösungsverhältnisse liessen Triphenylguanazol [2]) vermuten, das als Reaktionsprodukt des Carbodiimids mit dem bei der Spaltung des Semicarbazids entstandenen Hydrazin hätte resultieren können.



0,1095 gr Substanz gaben 21,4 ccm N (20° 734 mm)

$C_{20}N_5H_{17}$

Berechnet 21,4 % N Gefunden 21,57 % N.

II. Bei einem anderen Versuche wurde statt des freien Semicarbazids das Chlorhydrat verwandt.

Auch bei diesen Versuchen wurden nur Hydrazidicarbonamid und Triphenylguanazol als einzige Reaktionsprodukte erhalten, wenn auch in geringerer Menge. Ausserdem wurde ein Teil des Chlorhydrates des Semicarbazids unverändert zurückerhalten.

---

1) Ann. Chem. 271, 127.

2) Berichte 35, 1717.

III. Da das Semicarbazid mit dem Carbodiphenylimid in Substanz nicht reagierte, so wurde bei den folgenden Versuchen das Letztere in Lösung verwandt.

Aus einer Lösung von 3 gr Thiocarbanilid in 80 gr Benzol wurde die Carbodimidlösung in bekannter Weise hergestellt, 1 gr freies Semicarbazid hinzugegeben und 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Beim Zusatz des Semicarbazids wurde eine Erwärmung nicht beobachtet. Das Filtrat schied nach einiger Zeit zu kleinen Wärzchen vereinigte Krystallstäbchen ab, die aus Alkohol umkrystallisiert in glänzenden, rhombischen, an der Luft schnell verwitternden Krystallblättchen herauskamen. F. P. 235°. Eine Probe hiervon in Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt gab auf Zusatz von Natriumnitritlösung zunächst einen farblosen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Alkohol rotbraun färbte. Auch die Lösungsverhältnisse stimmten mit denen des Triphenylguanazols [1]) vollkommen überein.

Der in heissem Benzol ungelöst gebliebene Anteil löste sich bis auf einen kleinen Rest in kaltem Wasser auf. Auf Zusatz von Ammoniak fielen aus dieser Lösung weisse Flocken aus, die mit Äther ausgeschüttelt wurden. Nach Verdampfung des Letzteren und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurden zu Büscheln vereinigte Nadeln erhalten. F. P. 145°.

Die Krystalle waren in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. In kaltem Wasser lösten sich dieselben auf Zusatz von etwas Salzsäure.

Der Schmelzpunkt, die Lösungsverhältnisse und die ziemlich starke Basizität deuteten auf Triphenyl-

1) Berichte 35, 1717.

guanidin. Die Stickstoffanalyse bestätigte diese Vermutung.

0,1273 gr Substanz gaben 16,6 ccm N (18° 746 mm)

$C_{19}H_{17}N_3$

Berechnet 14,6% N Gefunden 14,77% N.

Die mit Äther ausgeschüttelte, ammoniakalische, wässerige Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Wassers unverändertes Semicarbazid. (Chlorhydrat F. P. 175°).

Versuch zur Darstellung des Diaethyl-phenyl-aminoguanidins.

$$C\begin{cases} NHC_2H_5 \\ =N—NHC_6H_5 \\ NHC_2H_5. \end{cases}$$

Da das Dipropylcarbodiimid[1]) bekannt ist, so versuchte ich auf dieselbe Weise das Diaethylcarbodiimid darzustellen und durch Reaktion desselben mit Phenylhydrazin zum Diaethylphenylaminoguanidin zu gelangen.

I. 5 gr Diaethylthioharnstoff wurden in 50 gr Benzol gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und allmählich Quecksilberoxyd bis zur Entschwefelung zugesetzt. Das Filtrat wurde mit 4 gr Phenylhydrazin versetzt und ca. 30 gr Benzol abdestilliert.

Da sich nach längerem Stehen keine Krystalle abgeschieden hatten, so wurde Petroläther hinzugesetzt, worauf Trübung eintrat und ein dunkelbraunes Öl sich absetzte. Da in der öligen Abscheidung Phenylhydrazin vermutet wurde, so wurde eine Probe mit einem kräftigen Dampfstrom behandelt. Das Destillat reduzierte Fehling'sche Lösung schon in der Kälte

1) Bulletin de la société chim. 9, 239.

und gab mit Benzaldehyd ein Hydrazon. Die Petroläther enthaltende Lösung gab mit alkoholischer Salzsäure eine krystallinische Fällung. Die Krystalle reduzierten Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Die wässrige Lösung der Krystalle gab mit Benzaldehyd die charakteristische Fällung von Benzaldehydphenylhydrazon. Das abgeschiedene Öl besass einen etwas stechenden Geruch nach Äthylamin.

II. Eine zweite Probe wurde in der Weise ausgeführt, dass der Diaethylthioharnstoff in der Kälte entschwefelt wurde, was sich schon in einigen Stunden bewerkstelligen liess. Eine Reaktionswärme konnte beim Zusatz des Phenylhydrazins zur entschwefelten Lösung auch bei diesem Versuche nicht konstatiert werden.

Schon bei der Entschwefelung liess sich Äthylamin sowohl am Geruch und an der alkalischen Reaktion, sowie dadurch, dass die Dämpfe mit Salzsäure Nebel bildeten, erkennen. Demnach konnte sich das Carbodiaethylimid nicht gebildet haben. Das Phenylhydrazin liess sich bei diesen Versuchen, die öfters wiederholt wurden, genau in derselben Weise isolieren wie unter I erwähnt ist.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Universität zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. M. Busch ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Busch für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Der Verfasser dieser Arbeit, Hermann Brandt, wurde am 24. Mai 1877 als Sohn des Gutsbesitzers Gottlieb Brandt und dessen Frau Friederike geb. Zehle zu Gübs b. Magdeburg geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Nach siebenjährigem Besuche des Realgymnasiums zu Magdeburg widmete ich mich der Pharmazie und war in diesem Berufe in Brandenburg, Hamburg, Danzig, Berlin, Dresden, Payerne und in Mentone tätig. Vom W.-S. 1901 bis W.-S. 1903/4 studierte ich an der Technischen Hochschule zu Braunschweig Pharmazie und Chemie und bestand daselbst die Staatsprüfung und die Prüfung als Verbandschemiker. Sommer 1904 bezog ich die Universität Erlangen und widmete mich auch hier dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Sommer 1906 ging ich zur Vollendung meiner Studien wieder nach Braunschweig zurück und legte im Winter 1906 daselbst die Prüfung als Nahrungsmittelchemiker ab. Das Rigorosum bestand ich am 20. Februar 1907.